

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-220673

(43)公開日 平成8年(1996)8月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/08		G 0 3 C	1/08
	1/00			1/00
	1/035			1/035
	1/06	5 0 1		1/06 5 0 1
	1/09			1/09

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全28頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-29468	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成7年(1995)2月17日	(72)発明者	羽生 武 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及びハロゲン化銀写真要素及びその処理方法

(57)【要約】

【目的】 新規な耐圧性、経時保存性に優れたXレイ用および印刷用写真要素であって、Xレイ用には高感度、低カブリのハロゲン化銀粒子を使用し高い鮮鋭性が得られ、印刷製版用には明瞭再現性、抜き文字品質の優れた写真乳剤、写真要素及びその処理方法の提供。

【構成】 カルボキシル基活性硬膜剤化合物、活性ビニルスルホニル化合物、活性ハロゲン化合物、エポキシ基を有するシラン化合物、カルボジイミド化合物、エチレン尿素-ホルマリン付加物、ヒダントイン-ホルマリン付加物、活性アクリル化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物の存在下で化学増感されたことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤、該乳剤を含む親水性コロイド層を有する写真要素ならびに該写真要素を現像から乾燥までの全処理時間を60秒以内にすることを特徴とするハロゲン化銀写真要素の処理方法により達成。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基活性型硬膜剤化合物、活性ビニルスルホニル化合物、活性ハロゲン化合物、エポキシ基を有するシラン化合物、カルボジイミド化合物、エチレン尿素-ホルマリン付加物、ヒダントイン-ホルマリン付加物、活性アクリル化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物の存在下で化学増感されたことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】 支持体上に、少なくとも1層の請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤を含むハロゲン化銀乳剤層を塗設したハロゲン化銀写真要素をアスコルビン酸又はイソアスコルビン酸を含む現像液で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真要素の処理方法。

【請求項3】 カルボキシル基活性型硬膜剤化合物、活性ビニルスルホニル化合物、活性ハロゲン化合物、エポキシ基を有するシラン化合物、カルボジイミド化合物、エチレン尿素-ホルマリン付加物、ヒダントイン-ホルマリン付加物、活性アクリル化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物と周規律表のV族乃至VIII族から選ばれる1つの金属化合物の存在下で化学増感されたことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項4】 上記、ハロゲン化銀写真乳剤がアスペクト比1.5以上の乳剤粒子を含有し、かつセレン増感されていることを特徴とする請求項3記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項5】 支持体上に請求項4記載のハロゲン化銀写真乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真要素。

【請求項6】 ハロゲン化銀写真乳剤がメロシアニンまたはシアニン色素で分光増感されたハロゲン化銀粒子とヒドラジン化合物またはテトラゾリウム化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真要素。

【請求項7】 支持体上にハロゲン化銀乳剤層および乳剤保護層を含む親水性コロイド層を塗設し、該親水性コロイド層にヒドラジン化合物及び/又はレドックス化合物を含むことを特徴とする請求項5記載のハロゲン化銀写真要素。

【請求項8】 乳剤保護層がマット剤を含み、かつハロゲン化銀写真乳剤層と乳剤保護層の間に酸化還元反応により抑制化合物を放出する化合物を含有するハロゲン化銀写真乳剤層を設けたことを特徴とする請求項6記載のハロゲン化銀写真要素。

【請求項9】 銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モルの周期律表のV族乃至VIII族から選ばれる少なくとも1つの金属化合物を含有し、塩化銀を60モル%以上含有する塩臭化銀粒子または塩化銀粒子からなる感度の異なるハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも2層有し、支持体に最も近いハロゲン化銀写真乳剤層の感度が支持体から最も離れたハロゲン化銀写真乳剤層の感度に比べ高

2

感度であり、ハロゲン化銀写真乳剤層の少なくとも1層に請求項3記載のハロゲン化銀写真乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真要素。

【請求項10】 銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モルの周規律表のV族乃至VIII族から選ばれる少なくとも1つの金属化合物を含有し、塩化銀を60モル%以上含有する塩臭化銀粒子または塩化銀粒子からなる感度の異なるハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも2層有し、ハロゲン化銀写真乳剤が請求項3記載のものであり、且つ支持体に最も近いハロゲン化銀写真乳剤層の感度が支持体から最も離れたハロゲン化銀写真乳剤層の感度に比べ高感度であり、ハロゲン化銀写真乳剤またはその他の親水性コロイド層の少なくとも1層にヒドラジン誘導体、アミン誘導体、さらに入maxが300～400nmであり360nmの感度を25%以上減ずる量の紫外線吸収剤と入max400～550nmである染料化合物を含有する事を特徴とするハロゲン化銀写真要素。

【請求項11】 支持体上に感度の異なるハロゲン化銀写真乳剤層を2層以上および乳剤保護層を塗設し、ハロゲン化銀写真乳剤層には塩化銀が60モル%以上のハロゲン化銀粒子を含み、支持体に最も近いハロゲン化銀写真乳剤層の感度が支持体から最も離れたハロゲン化銀写真乳剤層の感度に比べ高感度であり、乳剤層と該支持体の間に固体分散された染料微粒子を含む染料層を配置し、ハロゲン化銀写真乳剤層中にはヒドラジン誘導体、アミン誘導体、ポリヒドロキシベンゼン化合物を含み、かつハロゲン化銀写真乳剤層のハロゲン化銀写真乳剤が請求項3記載のものであることを特徴とするハロゲン化銀写真要素。

【請求項12】 銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モルの周規律表のV族乃至VIII族から選ばれる少なくとも1つの金属化合物を含有し、塩化銀を60モル%以上含む塩臭化銀粒子または塩化銀粒子からなる感度の異なるハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも2層有し、該ハロゲン化銀写真乳剤層の少なくとも1つは請求項3記載のハロゲン化銀写真乳剤を含み、支持体に最も近いハロゲン化銀写真乳剤層の感度が支持体から最も離れたハロゲン化銀写真乳剤層の感度に比べ高感度で有り、ハロゲン化銀写真乳剤またはその他の親水性コロイド層の少なくとも1層にテトラゾリウム化合物、入maxが300～400nmである紫外線吸収剤および入max400～550nmである染料化合物を含み、且つ該化合物の少なくとも1つが固体微粒子状に分散されて含有されるハロゲン化銀写真要素を現像から乾燥までの全処理時間を60秒以内にすることを特徴とするハロゲン化銀写真要素の処理方法。

【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【産業上の利用分野】本発明は、Xレイ及び印刷製版用ハロゲン化銀写真乳剤及びハロゲン化銀写真要素ならびにその処理方法に関し、詳しくは、高感度、高鮮銳性、

優れた明ゴ再現性及び抜き文字品質を提供するとともに耐圧性、経時保存に優れたハロゲン化銀写真乳剤及びハロゲン化銀写真要素ならびにその処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料（以下単に感光材料という）は、高感度かつ高解像力の画像を得ることができるために広く利用されている。その利用分野としてXレイ用分野がある。患者の組織および骨構造の画像は、Xレイを患者に照射し、その透過光をブルーに着色した透明のフィルム支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀写真乳剤層（以下、単に乳剤層という）を塗布したハロゲン化銀写真要素（以下、単に写真要素という）に露光することによって得ることができる。

【0003】Xレイ被爆をできるだけ少なくするために支持体の両面に乳剤層を設け、効率良く光を吸収できるようになっている。またこの両面に高感度の増感紙を挟み、この増感紙から発光するオルソ光に感光するよう分光増感されているものが今日普及している。Xレイを最初に浴びる前増感紙は、Xレイを一部吸収はするが大部分のXレイは、2つの乳剤層をもつフィルムを通過して後増感紙に至る。前増感紙と後増感紙は、Xレイをほぼ同じ比率で吸収するように配置されている。この技術により感度は飛躍的に向上し、Xレイの被爆量を低減することができる。

【0004】しかしながら、この技術の難点は増感紙から発光する光が隣接して置かれている乳剤層を感光させるだけでなく、支持体を通過して反対側の乳剤層を感光させてしまうことである。この支持体を横切る光をクロスオーバー光（以下横断光と呼ぶ）と呼び、この光は支持体を横断する間に横方向へも拡散するため画像の鮮銳性を劣化させる。

【0005】この横断光を遮断する方法は、支持体と乳剤層の間に横断光を吸収する染料を固定存在させることであり、この解決のための数々の方法が提案されている。染料を固定するために、塩基性の高分子と酸性染料を組み合わせ使用する方法がある。この方法は、固定化された染料が現像、定着、水洗により脱色せずに残るという問題がある。固定化能力を高めるために、塩基性を強くすれば、酸性染料との結合が強くなり、脱色しにくくなる。逆に、固定化を弱めれば脱色し易くなるが、染料が隣接の乳剤層へ拡散移動してしまい、写真特性に悪影響を与える。そのため、染料が現像や定着中に分解するように化学構造を変えることが試みられてきた。しかし、分解性の染料を用いるとフィルムの保存中、特に高湿下の保存中に分解が進み、安定な性能が得られないという欠点が出てくる。

【0006】この固定化の強さと分解性の程度を最適化した技術では、横断光を充分吸収することが難しい。特に近年は迅速処理化が進み、90秒処理や45秒処理、更には30秒処理が行われるようになり、脱色をよくし、且つ

横断光を充分に吸収し鮮銳性を向上させることは、益々難しくなっている。

【0007】そこで、染料を乳剤中では難溶性にし、現像時に可溶する微粒子固体で担持する方法が米国特許第4,803,150号に提案されている。この方法は、アルカリに可溶で中性では難溶な構造の染料を探索し、微粒子固体に分散担持することである。現像処理のときには脱色しなければならないから、この微粒子はできるだけ小さい方が良い。また別に、固定化される必要から大きい方が良い。従って、最適の粒子径というものが存在し、この粒子径にできるだけ全ての粒子が揃っていると良い。即ち、平均粒径は $0.01\mu m$ ～ $10\mu m$ であり、その分散された粒子分布の変動係数（粒子径からの標準偏差Sを平均直径Dで割った値）は30%以下、更には、20%以下が望まれる。

【0008】しかるに、染料は様々な構造を持ち、分散のし易さは異なる。分散するときに異常な泡沫が発生したり、分散液の粘度が上昇したり、経時で針状結晶に成長したりして分散液の物理特性が変化する。この特性の変化は染料が分散されている層（横断光遮断層と呼ぶ）の上の乳剤層に影響を与え、写真特性を劣化させる。特に圧力が加わるとカブリが生じ易く大きな問題となっている。さらに迅速処理化と乳剤下層に染料を使用するため乳剤層のゼラチンは益々少くなり、外圧に対して弱くなっている。

【0009】また、印刷製版用においては、細線の再現性の良い印刷物が要求されており、特に日本市場においては、明朝体とゴチック体と同じ紙面に使用する必要性から両方の書体を同時に再現する明ゴ再現性の優れた印刷製版技術が強く望まれている。これを改良する試みとして、支持体の反対側にあるバッキング層で余分な入射光や反射散乱光を吸収する方法が実用されている。この光の吸収度合を向上させて画質を良くすることができる。しかし、より高い細線の再現性の要求は強く、この方法でも充分でなく、更なる改良方法が望まれている。

【0010】一方、ハロゲン化銀粒子は、医用においては高感度が求められ平板粒子を採用することが提案され実用されている。また印刷製版用の撮影感光材料やスキャナーフィルムに関しては、ハロゲン化銀の塩化銀含有率が60モル%以上であり、高感度化に対しては正常晶のものばかりでなく平板粒子を採用することが検討されている。平板粒子は、投影面積の大きい平行面が乳剤層面（支持体面）に平行に配置し易いので透過する光が多くなり横断光を増大しめる。更に、平板状の粒子は、構造的に圧力を受け易いので乳剤層下の横断光遮断層（印刷の場合は反射光吸収層と呼ぶ）の影響を敏感に受けることになる。このようなことから、高感度にして、鮮銳性と耐圧性の良い乳剤及び写真要素ならびに処理方法が求められていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のような問題に対して、本発明の課題は、新規なXレイ用および印刷用写真要素を提供し、ハロゲン化銀写真要素の耐圧性の向上を図ることにある。Xレイ用には高感度、低カブリのハロゲン化銀粒子を使用し高い鮮鋭性を、印刷製版用には明ゴ再現性、抜き文字品質の優れたハロゲン化銀写真要素及びその処理方法を耐圧性を付与しながら提供することにある。

【0012】更に詳しくは、高感度、高鮮鋭性、ならびに優れた明ゴ再現性及び抜き文字品質を提供するとともに耐圧性、経時保存に優れたハロゲン化銀写真要素及びその処理方法を提供することにある。本発明のその他の諸目的は以下の詳細の説明の中から明らかになろう。

### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、下記の手段により達成される。

【0014】(1) カルボキシル基活性型硬膜剤化合物、活性ビニルスルホニル化合物、活性ハロゲン化合物、エポキシ基を有するシラン化合物、カルボジイミド化合物、エチレン尿素-ホルマリン付加物、ヒダントイン-ホルマリン付加物、活性アクリル化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物の存在下で化学増感されたことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0015】(2) 支持体上に、少なくとも1層の(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤を含むハロゲン化銀乳剤層を塗設したハロゲン化銀写真要素をアスコルビン酸又はイソアスコルビン酸を含む現像液で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真要素の処理方法。

【0016】(3) カルボキシル基活性型硬膜剤化合物、活性ビニルスルホニル化合物、活性ハロゲン化合物、エポキシ基を有するシラン化合物、カルボジイミド化合物、エチレン尿素-ホルマリン付加物、ヒダントイン-ホルマリン付加物、活性アクリル化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物と周規律表のV族乃至VIII族から選ばれる1つの金属化合物の存在下で化学増感されたことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0017】(4) 上記、ハロゲン化銀写真乳剤がアスペクト比1.5以上の乳剤粒子を含有し、かつセレン増感されていることを特徴とする(3)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0018】(5) 支持体上に(4)記載のハロゲン化銀写真乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真要素。

【0019】(6) ハロゲン化銀写真乳剤がメロシアニンまたはシアニン色素で分光増感されたハロゲン化銀粒子とヒドラジン化合物またはテトラゾリウム化合物を含有することを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真要素。

【0020】(7) 支持体上にハロゲン化銀乳剤層および乳剤保護層を含む親水性コロイド層を塗設し、該親

水性コロイド層にヒドラジン化合物及び/又はレドックス化合物を含むことを特徴とする(5)記載のハロゲン化銀写真要素。

【0021】(8) 乳剤保護層がマット剤を含み、かつハロゲン化銀写真乳剤層と乳剤保護層の間に酸化還元反応により抑制化合物を放出する化合物を含有するハロゲン化銀写真乳剤層を設けたことを特徴とする(6)記載のハロゲン化銀写真要素。

【0022】(9) 銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル~ $1 \times 10^{-3}$ モルの周規律表のV族乃至VIII族から選ばれる少なくとも1つの金属化合物を含有し、塩化銀を60モル%以上含有する塩臭化銀粒子または塩化銀粒子からなる感度の異なるハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも2層有し、支持体に最も近いハロゲン化銀写真乳剤層の感度が支持体から最も離れたハロゲン化銀写真乳剤層の感度に比べ高感度で有り、ハロゲン化銀写真乳剤層の少なくとも1層に(3)記載のハロゲン化銀写真乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真要素。

【0023】(10) 銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル~ $1 \times 10^{-3}$ モルの周規律表のV族乃至VIII族から選ばれる少なくとも1つの金属化合物を含有し、塩化銀を60モル%以上含有する塩臭化銀粒子または塩化銀粒子からなる感度の異なるハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも2層有し、ハロゲン化銀写真乳剤が(3)記載のものであり、且つ支持体に最も近いハロゲン化銀写真乳剤層の感度が支持体から最も離れたハロゲン化銀写真乳剤層の感度に比べ高感度であり、ハロゲン化銀写真乳剤層またはその他の親水性コロイド層の少なくとも1層にヒドラジン誘導体、アミン誘導体、さらに入<sub>max</sub>が300~400nmであり360nmの感度を25%以上減ずる量の紫外線吸収剤と入<sub>max</sub>400~550nmである染料化合物を含有する事を特徴とするハロゲン化銀写真要素。

【0024】(11) 支持体上に感度の異なるハロゲン化銀写真乳剤層を2層以上および乳剤保護層を塗設し、ハロゲン化銀写真乳剤層には塩化銀が60モル%以上のハロゲン化銀粒子を含み、支持体に最も近いハロゲン化銀写真乳剤層の感度が支持体から最も離れたハロゲン化銀写真乳剤層の感度に比べ高感度であり、乳剤層と該支持体の間に固体分散された染料微粒子を含む染料層を配置し、ハロゲン化銀写真乳剤層中にはヒドラジン誘導体、アミン誘導体、ポリヒドロキシベンゼン化合物を含み、かつハロゲン化銀写真乳剤層のハロゲン化銀写真乳剤が(3)記載のものであることを特徴とするハロゲン化銀写真要素。

【0025】(12) 銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル~ $1 \times 10^{-3}$ モルの周規律表のV族乃至VIII族から選ばれる少なくとも1つの金属化合物を含有し、塩化銀を60モル%以上含む塩臭化銀粒子または塩化銀粒子からなる感度の異なるハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも2層有し、該ハロゲン化銀写真乳剤層の少なくとも1つは

(3) 記載のハロゲン化銀写真乳剤を含み、支持体に最も近いハロゲン化銀写真乳剤層の感度が支持体から最も離れたハロゲン化銀写真乳剤層の感度に比べ高感度で有り、ハロゲン化銀写真乳剤層またはその他の親水性コロイド層の少なくとも1層にテトラゾリウム化合物、 $\lambda_{max}$ が300~400nmである紫外線吸収剤および $\lambda_{max}$ 400~550nmである染料化合物を含み、且つ該化合物の少なくとも1つが固体微粒子状に分散されて含有されるハロゲン化銀写真要素を現像から乾燥までの全処理時間を60秒以内にすることを特徴とするハロゲン化銀写真要素の処理方法。

【0026】以下、本発明について具体的に説明する。

【0027】本発明に使用するカルボキシル基活性型硬膜剤化合物は次の一般式[C]で表されるものが好ましい。

【0028】

【化1】

一般式[C]



【0029】式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は置換されてもよいアルキル基およびアリール基を表し、互いに同じでも異なるてもよい。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は互いに結合して窒素原子と共に複素環を形成してもよい。R<sub>3</sub>は置換基、X<sup>-</sup>は陰イオンを表す。nおよびmはそれぞれ0または1を表す。

【0030】具体的には下記の化合物が挙げられる。

【0031】

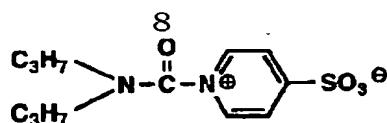
【化2】

10

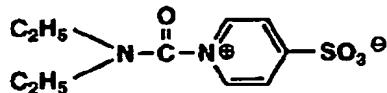
20

30

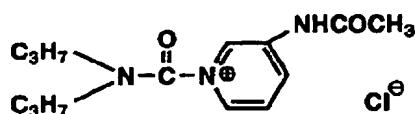
C1



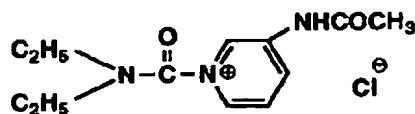
C2



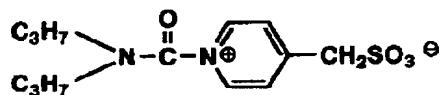
C3



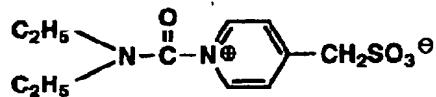
C4



C5



C6

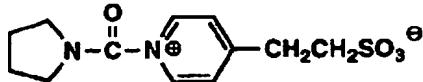


【0032】

【化3】

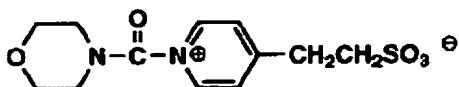
9

C7

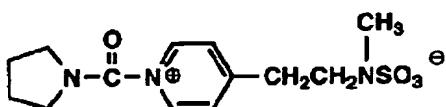


10

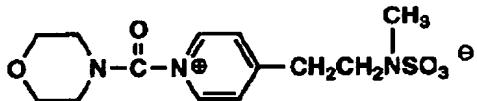
C8



C9



C10

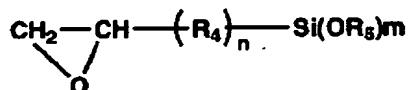


【0033】本発明のエポキシ基を有するシラン化合物としては、下記の一般式〔E a〕又は〔E b〕で表わすことができる。

【0034】

【化4】

一般式〔E a〕



30

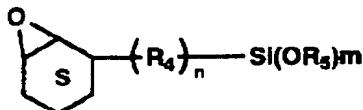
\* 【0035】式中、R4は炭素原子100コ未満の酸素、硫黄、窒素、燐あるいはセレンなどの金属を含でもよい2価の連結基である。R5は酸素、硫黄、窒素、燐あるいはセレンなどを含んでもよい炭素数30コ未満の1価の基または水素原子を表す。nは0または1を、mは1から3の整数を表す。

【0036】下記に具体的な化合物例を示す。

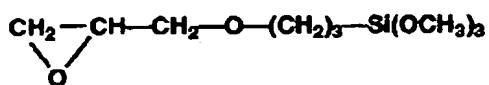
【0037】

【化5】

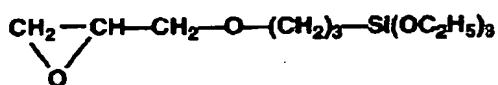
一般式〔E b〕



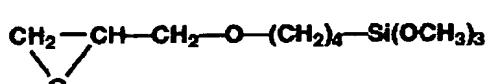
\* 40

1 1  
E1

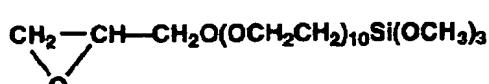
E2



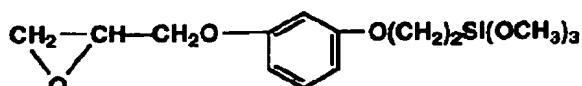
E3



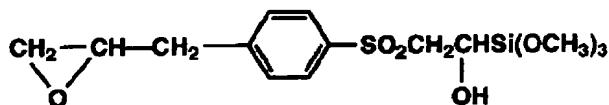
E4



E5

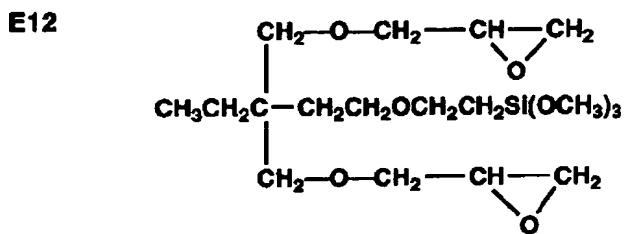
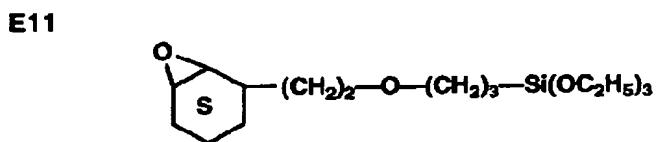
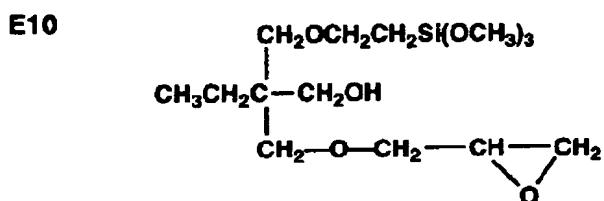
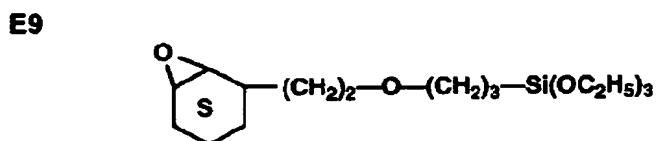
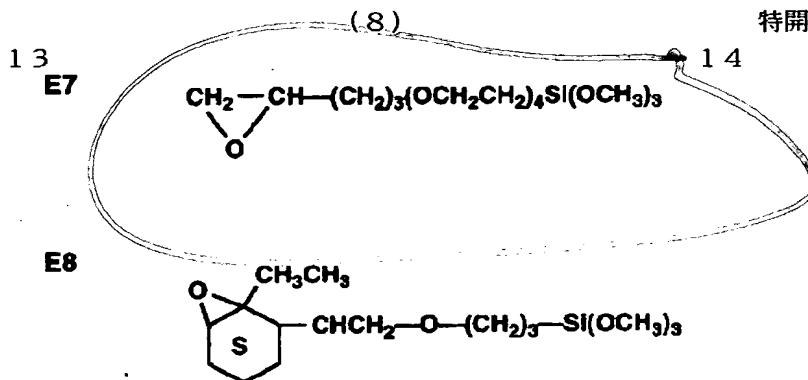


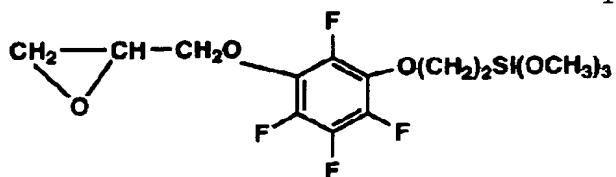
E6



【0038】

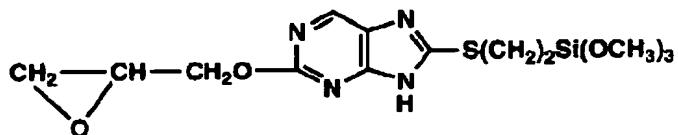
\* \* 【化6】



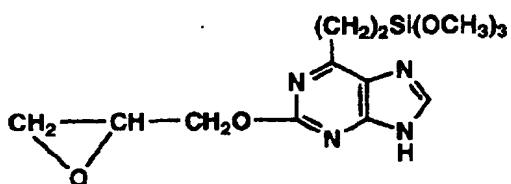
15  
E13

16

E10



E15



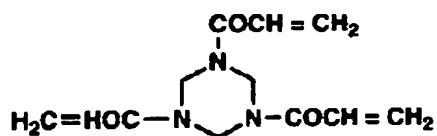
【0040】活性ビニルスルホニル化合物は  
 $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2-\text{L}-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$   
 で表すことのできるものでは2価の連結基を表し、炭  
 素、酸素、硫黄原子から選ばれるもので構成される。活  
 性ハロゲン化合物は、シアヌル酸やハロカルボニル化合\*

\* 物である。活性ビニラクリル化合物は、分子中にCH<sub>2</sub>=CHCO構造を有する化合物である。その他の化合物は下記具体例で示す。

【0041】

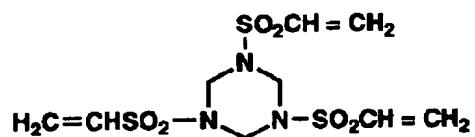
【化8】

H1 17

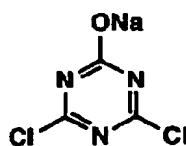


18

H2



H3



H4



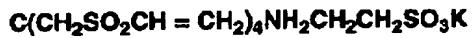
H5



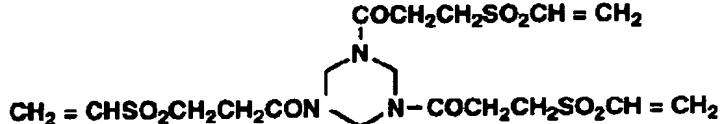
H6



H7



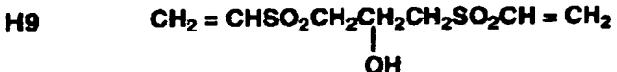
H8



【0042】

\* \* 【化9】

19

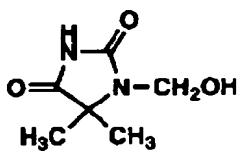


20

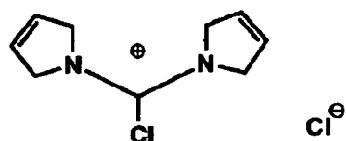
H10



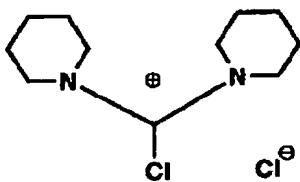
H11



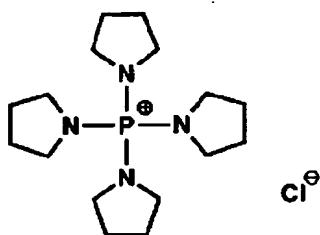
H12



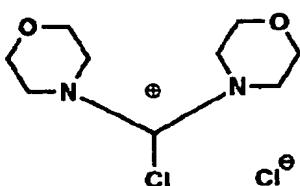
H13



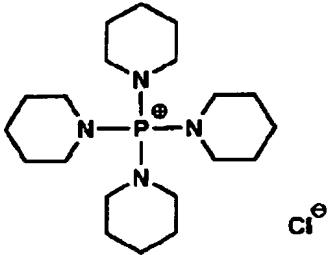
H14



H15



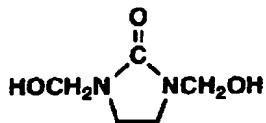
H16



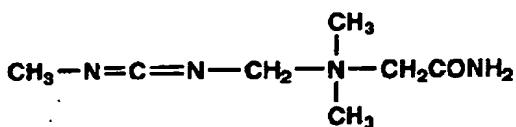
【0043】

【化10】

H17



H18



\* 【0044】活性ハロゲン化合物は、特開昭63-41580号記載の化合物が挙げられる。好ましいものは同公報記載の一般式〔I〕で示され、具体例1～14で示される。特に好ましいものはH12及びH13である。

【0045】カルボジイミド化合物は非イオン系、アミノ基含有系、アルキルアンモニウム基含有系などがあるが、特にアルキルアンモニウム含有系が好ましい。アルキルアンモニウム含有系化合物については特開昭52-48311号に記載され、具体的には59～60頁記載の具体例1～31が挙げられる。特に好ましいものはH18である。

【0046】エチレン尿素-ホルマリン付加物は、エチレン尿素、ヒダントイン、又はイミダゾリンにホルマリンを付加したものなどが挙げられる。特にイミダゾリン1モルに対して2モルのホルマリンを付加したものが好

\* 50

## 21

ましい。特に好ましいものはH14及びH17である。

【0047】活性アクリル化合物は、環状トリアジン化合物にアクリル基が3つ付加したものが好ましい。特に好ましいものはH8である。

【0048】上記、化合物はゼラチン1g当たり0.01mmolから10mmolの添加量で使用することが好ましい。

【0049】ゼラチンあるいはカルボン酸、ヒドロキシ基やアミノ基を持つポリマーの架橋は、本発明の架橋剤の他に以下のものを併用することができる。例えばグリオキサールやムコクロル酸などのアルデヒド類、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン酸ナトリウム塩のシアヌル酸、ビス(アジリジンアセトアミド)ヘキサンやビス(アジリジンアセトアミド)ブタン、などのアジリジンあるいは1,2-ビス(スルホニルアセトアミド)エタン、1,3-ビス(ビニルスルホニル)-2-プロパノールエタンおよびビス(ビニルスルホニル)メチルエーテルなどのビニルスルホン系硬膜剤。

【0050】特に好ましい硬膜剤は前記一般式[C]で表されるカルボキシル活性型硬膜剤と同じく一般式  $R^1-N(R^2)-CO-$ ピリジニウムで示され、ここでピリジニウム環は  $R^3$  および/または  $L-X-SO_3H$  で置換されている。式中、  $R^1$  および  $R^2$  はアルキル基、アリール基を表し、  $R^1$  および  $R^2$  で環を形成してもよい。  $R^3$  は水素原子または置換基を表す。  $L$  は単結合または2価の基を表す。  $X$  は単結合または  $-O-$ 、  $-N(R^4)-$  を表し、  $R^4$  は水素原子又はアルキル基、アリール基を表す。

【0051】更に、詳細に説明すると、  $R^1$  および  $R^2$  として直鎖、分枝または環状の炭素数1~20のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基ドデシル基など)、炭素数6から20のアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基等)が挙げられる。また  $R^1$  および  $R^2$  は置換基を有してもよく、その置換基の例としてハロゲン原子(例えばCl)、炭素数1~10のアルコシ基(例えばメトキシ基)、炭素数6~20のアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基等)、炭素数1~10のアリールオキシ基(例えばフェノキシ基)などが挙げられる。また  $R^1$  および  $R^2$  の2つが結合して窒素原子とともに環を形成することも好ましく、特に好ましい例はモルホリン環、ピロリジン環、ピペリジン環を形成する場合で、もっとも好ましい例はピロリジン環を有する場合である。  $R^3$  は水素原子あるいは置換基を表し、置換基の例としては炭素数1から20のアルキル基(例えばメチル、エチル基、ベンジル基)、炭素数6から20のアリール基(例えばフェニル基)、ハロゲン原子(例えばCl)、炭素数1から20のアルコシ基(例えばメトキシ基)、炭素数6~20のアリールオキシ基(例えばフェノキシ基)等が挙げられるが、特に水素原子が好ましい。

【0052】 $L$  は単結合を表す他炭素数1から20のアル

## 22

キレン基(例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基)、炭素数6から20のアリレーン基(例えばフェニレン基)およびそれらを組み合わせて得られる2価の基(例えば  $CH_2-C_6H_4-CH_2-$  基)、アシルアミノ基(例えば  $-NHCOCH_2-$  基)、スルホンアミド基(例えば  $-NHSO_2CH_2-$  基)等の2価の基を表し、好ましくは単結合、メチレン基、エチレン基等のアルキルと、アシルアミノ基である。

【0053】Xは単結合もしくは  $-O-$ 、  $-N(R^1)-$  を表し、10  $R^4$  は水素原子あるいは炭素数1から20のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、ベンジル基)、炭素数1から20のアルコキシ基(例えばメトキシ基)であり、水素原子が特に好ましい。特に好ましい具体例を下記に示す。

【0054】(1) ジエチルアミノカルバモイル-(3-スルホ)ピリジニウム

(2) ジエチルアミノカルバモイル-(3-スルホエステル)ピリジニウム

20 (3) ピロリジノカルバモイル-(4-スルホエチル)ピリジニウム

(4) モルホリノカルバモイル-(4-スルホエチル)ピリジニウム

(5) ピペリジンカルバモイル-(4-スルホエチル)ピリジニウム

(6) モルホリノカルバモイル-(3-スルホメチルアミド)ピリジニウム

(7) ピロリジノカルバモイル-(4-スルホエチルアミド)ピリジニウム

(8) N-メチル、N-フェニルカルバモイル-(4-スルホメチル)ピリジニウム

(9) N-メチル、N-ベンジルカルバモイル-(4-スルホメチル)ピリジニウム

(10) ピロリジノカルバモイル-(3-スルホエチル)ピリジニウム

本発明に使用する現像液は、現像主薬としてアスコルビン酸やイソアスコルビン酸を使用することが好ましい。これらの現像主薬を使用するときは、ハイドロキノンを使用するよりもピラゾリドン類を併用するのがよい。好ましいピラゾリドン類は、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドンなどを挙げることができる。

【0055】アスコルビン酸やイソアスコルビン酸の使用量は現像液1リットル当たり0.01gから100gの範囲で使用できる。また併用するピラゾリドン類の使用量は現像液1リットル当たり0.1gから60gの範囲が好ましい。

【0056】緩衝剤として炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムなどの炭酸塩を使用することが好ましい。これらの使用量は所望す

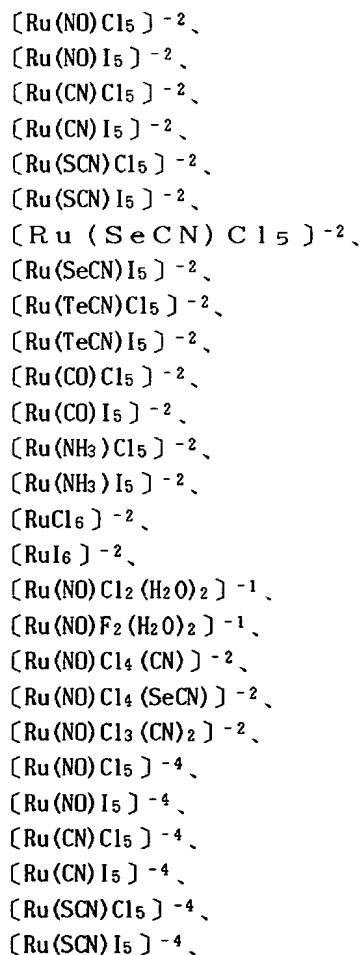
る緩衝力により調節することができる。好ましい炭酸塩の濃度は現像液1リットル当たり0.2モルから2モルの範囲であるが、特に好ましい範囲は $0.5 \pm 0.3$ モルである。

【0057】現像液に使用するカブリ抑制剤、現像促進剤、キレート剤、銀スラッジ防止剤などは一般に現像液に常用する範囲で使用することができる。

【0058】アスコルビン酸やイソアスコルビン酸を使用すると鮮鋭性や解像度がよくなる他に明ゴ再現性や残色も良くなる。また網点を形成する撮影用感光材料やスキャナー感光材料では網点間に発生する黒化微小点、いわゆる黒ボツを減少せしめることができる。

【0059】化学増感時に添加するカルコゲナイト化合物は、ハイポ、セレン化合物、テルル化合物、チオ尿素化合物であり後述の公知の化合物を任意に使用することができる。周期律表のV族からVIII族の化合物は金、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウム、オスミウム、鉄、ガリウム、銅、コバルト、ニッケル、プラセオジウム、セリウム、イットリウム、サマリウム等の塩素やフッ素等のハロゲン化物、あるいはニトロシル、チオニトロシル、シアノ、アンモニアまたはカルボニル等の金属錯体を使用することができる。

【0060】また、物理熟成時や化学熟成時に亜鉛、\*

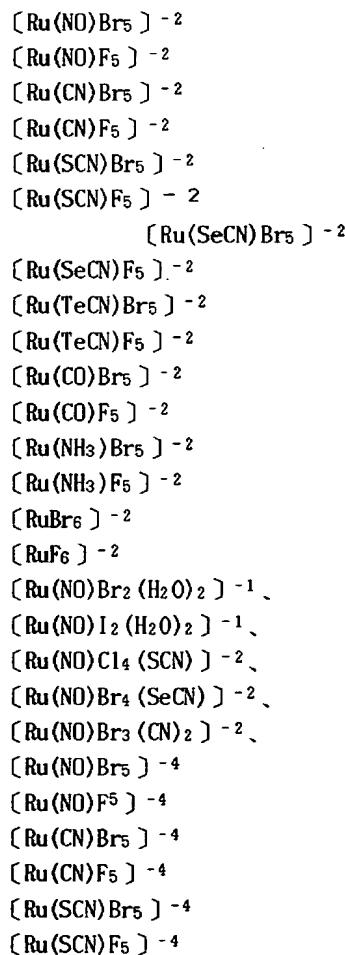


\*鉛、タリウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、プラチナ等の金属塩等を共存させることができ。高照度特性を得るためにイリジウムを $10^{-9}$ から $10^{-3}$ の範囲でドープさせることは、ハロゲン化銀乳剤においてしばしば常用される。また、 $\alpha$ が10以上の硬調乳剤を得るときにはロジウムを $10^{-9}$ から $10^{-3}$ の範囲でドープさせることは、ハロゲン化銀乳剤において同様にしばしば常用される。ルテニウム、オスミウム、レニウムドープは、ロジウムドープに代わって使用することができる。

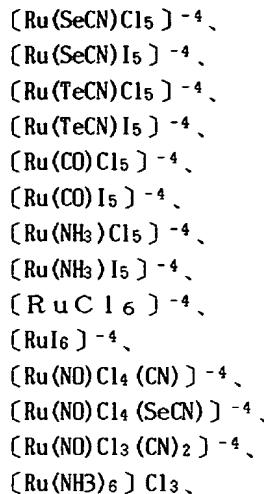
【0061】ルテニウム、オスミウム、レニウム化合物はハロゲン化銀粒子形成中に添加することが好ましい。添加位置としては粒子中に均一に分布させる方法、コア・シェル構造にしてコア部にあるいはシェル部に多く局在させる方法があるが、シェル部に多く存在させるほうがしばしば良い結果が得られる。また、不連続な層構成に局在させる以外に連続的に粒子の外側になるに従い、存在量を増やす方法でもよい。添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-9}$ モルから $10^{-3}$ モルの範囲を適宜選択できる。

【0062】具体例として下記に示すがこれらに限定されるものではない。

【0063】



25

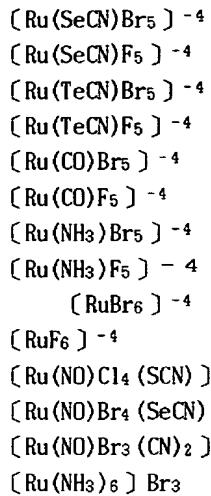


オスミウムやレニウム、更にロジウム、イリジウム、パラジウム、白金など他の金属については、Ruの部分をOsやRe、Rh、Ir、Pa、Ptに置き換えることによって表す事が出来るので割愛するが、6座配位子遷移金属化合物は特開平2-2082号、同2-20853号、同2-20854号、同2-20855号を参考にすることができる。また、アルカリ錯塩としては一般的なナトリウム塩とカリウム塩を選択できるが、この他に第1、第2、第3級のアミン塩にしてもよい。例えば、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{RuC}]$ 、 $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]\text{XH}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ 等のように表すことができる。

【0061】ルテニウム化合物について更に詳しく述べる。この金属化合物は0価から8価までが一般に知られている。通常3価と4価が比較的安定に存在する事が出来る。2価の状態は水溶液中では不安定であるが、3価ルテニウム化合物を適当な条件で電解還元すると2価にすることができる。ヘキサシアノルテニウム、オルトフェナントロリン、ジピリジル、トリピリジル、ペンタクロロニトロシル、ペンタアンモニアニトロシル、ヘキサアンモニア等の錯塩が比較的安定があるので本発明に好ましく使用できる。3価ルテニウムとしては、ニトロシルルテニウムも安定な化合物なので本発明に有用である。5価のルテニウムとしてフッ化ルテニウムがある。カルボニルやニトロシルを配位したルテニウムは、水に難溶であり、使用するとき微粒子状態にして加えることもできる。また、アルカリ状態では不安定なので酸性状態にして粒子内に取り込むことが好ましい。pHとして1から8の間がこのましく、特に2から7の間で粒子内にドープさせるのが好ましい。粒子内にドープした後、金-硫黄-セレン化学増感時に再度これらの金属錯塩を添加して補強増感してもよい。

【0065】本発明においては、ニッケル、コバルト、ロジウム、パラジウム、白金、銅鉄、イリジウム、バナジウム、クロム、マンガン、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、セリウム、プラセオジウムなど併用する事ができる。これ＊50

26



\*ら併用金属化合物は、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-9}$ から $10^{-3}$ モルまでの範囲で使用することが好ましい。

【0066】金属化合物を粒子中に添加するときには、金属にハロゲン、カルボニル、ニトロシル、チオニトロシル、アミン、シアノ、チオシアノ、アンモニア、テルロシアノ、セレノシアノ、ジピリジル、トリピリジル、フェナントロリンあるいはこれらの化合物を組み合わせて配位させることができる。金属の酸化状態は、最大の酸化レベルから最低の酸化レベルまで任意に選択することができる。

【0067】化学増感のときには、本発明の化合物、金属錯体、ハロゲン化金属の他に増感色素、テトラザインデン、核酸分解物等の安定剤の存在下に化学熟成することができる。化学熟成は公知の条件を参考にすることができる。

【0068】温度は10°Cから100°Cの間、時間は1分から100時間の任意の間で行うことができる。pHは酸性の2からアルカリ性の12まで任意に選択することができる。銀電位は-100mVから+300mVの範囲で適宜選択することができる。銀電位の調節は硝酸銀や臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどの水溶液を使用することができる。酸性側へのpHの調節は、塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、磷酸、酒石酸、ほう酸を使用することができる。アルカリ性にするには、水酸化水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を使用することができる。化学増感剤の添加方法は、一度に加える他に連続的に一定の量を加えていく方法、流量を閑数的に加えていく方法等あるが適宜選択することができる。化学増感時の親水性コロイドの量は、化学増感剤をしばしば補足するので少ない方が好ましい。ゼラチンの濃度にして6%以内、好ましくは4%以内、更に好ましくは3%以内である。

【0069】本発明の写真要素に用いるハロゲン化銀としては、14面体、8面体、不定形板状、立方晶いずれでも良いが、高密度平板粒子または高硬度立方晶粒子が用いられる。ハロゲン化銀組成としてAgBr、AgCl、AgClB

r、 $\text{AgClBrI}$ 、 $\text{AgBrI}$ 、 $\text{AgClBrI}$ 等任意に用いることができるが、高感度乳剤に対しては $\text{AgBr}$ 組成に富む $\text{AgBrI}$ が好ましい。迅速処理に対しては $\text{AgCl}$ が60モル%以上、ヨウ化銀が2モル%以下の塩沃臭化銀乳剤又は塩臭化銀乳剤が好ましい。医用感光材料のハロゲン化銀粒子径は、0.01 $\mu\text{m}$ から1 $\mu\text{m}$ が好ましいが、0.05 $\mu\text{m}$ から0.5 $\mu\text{m}$ が常用される。印刷感材用には、0.05 $\mu\text{m}$ から0.2 $\mu\text{m}$ が多く使用される。

【0070】平板状粒子は、米国特許第4,439,520号、第4,425,425号、第4,414,304号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。平板状粒子は、特定表面部位に組成の異なるハロゲン化銀をエピタキシャル成長させたり、シェーリングさせたりすることができる。また感光核を制御するために、平板状粒子の表面あるいは内部に転移線を持たせることが好ましい。転移線を持たせるには沃化銀の微粒子を化学増感時に存在させたり沃素イオンを添加して形成することができる。

【0071】本発明において、平板状粒子が使用されている乳剤層の全粒子の投影面積の総和の50%以上がアスペクト比1.5以上の平板状粒子であることが好ましい。特に平板状粒子の割合が60%から70%、さらに80%へと増大するほど好ましい結果が得られる。アスペクト比は平板状粒子の投影面積と同一の面積を有する円の直径と2つの平行平面間距離の比を表す。本発明において医用感光材料にはアスペクト比が3以上20未満であることが好ましく、印刷感光材料用にはアスペクト比が1.5から8が好ましい。塩化銀成分の多い平板粒子は米国特許第5,320,938号に記載されている方法を参考にすることができる。ハロゲン化銀粒子の内部に0.001モル%以上10モル%未満の高沃化銀部位が存在したり、銀核があることは、粒子の耐圧性を向上させるに好ましい。アスペクト比は大きい程平板になる。平板粒子の好ましい厚さは0.01~0.5 $\mu\text{m}$ となるがアスペクト比と平均体積粒子径の設定により任意に選択することができる。また、平板粒子径の分布は、しばしば使用される変動係数（投影面積を円近似した場合の標準偏差Sを直径Dで割った値S/Dの100倍）が30%以下、特に20%以下である単分散乳剤であることが好ましい。また平板粒子と正常晶粒子を2種以上混合することができる。粒子の調製は、酸性法、中性法、アンモニア法等適宜選択する事ができる。金属をドープする際には、特にpH 2~4の酸性下で粒子形成をする事が好ましい。

【0072】平板状粒子の形成時に粒子の成長を制御するためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、チオエーテル、チオ尿素化合物、チオン化合物などを使用することができる。チオエーテル化合物として、ドイツ特許第1,147,845号記載の3,6,9,15,18,21-ヘキソキサ-1-2-チアトリコサン、3,9,15-トリオキサ-6,12-ジチアヘプタデカン；1,17-ジオキシ-3,9-15-トリオキサ-6,12-ジチアヘプタデカン-4,14-ジオン；1,20-ジオキシ-3,9,

12,18-テトロキサ-6,15-ジチアエイコサン-4,17-ジオン；7,10-ジオキサ-4,13-ジチアヘキサデカン-2,15-ジカルボキサミド。特開昭56-94347号、特開平1-121847号記載のオキサチオエーテル化合物、特開昭63-259653号、同63-301939号記載の環状オキサチオエーテル化合物が挙げられる。特にチオ尿素としては特開昭53-82408号に記載されているものが有用である。具体的には、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、ジメチルビペリジノチオ尿素、ジモルホリノチオ尿素；1,3-ジメチルイミダゾール-2-チオン；1,3-ジメチルイミダゾール-4-フェニル-2-チオン；テトラプロピルチオ尿素などが挙げられる。

【0073】本発明に用いられるハロゲン化銀はイオウ化合物や金塩のごとき貴金属塩で増感することができる。またセレン増感や還元増感することもできるし、またこれらの方法を組み合わせて増感することができる。貴金属塩で増感するときに、後述の増感色素を存在させると増感効果を高めることができる。またこれらを乳剤に添加するときには、後述の微粒子分散にして添加すると増感効果をより高めることができる。また、 $\text{AgI}$ 粒子を微粒子分散して化学増感時に添加すると粒子表面に $\text{AgI}$ が形成されて色素増感の効果を高めることができる。平板粒子の $\text{AgI}$ 形成時には、0から1000本に及ぶ転移線部分の寄与がしばしば利用される。

【0074】本発明に於いて使用するセレン増感剤は広範な種類のセレン化合物を含む。例えば、これに関しては、米国特許1574944号、同1602592号、同1623499号、特開昭60-150046号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-147250号等に記載されている。有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレノシアネート類（例えば、アリルイソセレノシアネート等）、セレノ尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N,N'-トリエチルセレノ尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレノ尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレノ尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレノ尿素等）、セレノケトン類（例えば、セレノアセトン、セレノアセトフェノン等）、セレノアミド類（例えば、セレノアセトアミド、N,N-ジメチルセレノベンズアミド等）、セレノカルボン酸類及びセレノエステル類（例えば、2-セレノプロピオン酸、メチル-3-セレノブチレート等）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリセレノfosfate、ジフェニルテトラフロロフェニルセレノホスフェート等）、セレナイト類（ジエチルセレナイト、ジエチルジセレナイト等）が挙げられる。特に、好ましいセレン増感剤は、セレノ尿素類、セレノアミド類、及びセレンケトン類である。

【0075】これらのセレン増感剤の使用技術の具体例は、米国特許第1,574,944号、同第1,602,592号、同1,623,499号、同3,297,446号、同3,297,447号、同3,320,069

号、同3,408,196号、同3,408,197号、同3,442,653号、同3,420,670号、同3,591,385号に開示されている。

【0076】セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ から $10^{-3}$ モル程度を用いる。また、添加方法は、使用するセレン化合物の性質に応じて、水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法でも、或いは、ゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも、特開平4-140739号に開示されている方法、即ち、有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でも良い。また、粒子径0.01から500μmの固体分散にして使用することができる。固体分散の方法は、染料や色素の固体分散の方法に準じて製造することができる。本発明に於けるセレン増感剤を用いる化学熟成の温度は、40°Cから90°Cの範囲が好ましい。より好ましくは、45°C以上80°C以下である。また、pHは4から9、pAgは臭化カリウムや塩化ナトリウムなどの水溶性ハロゲン化物あるいは硝酸銀で調節して5から10の範囲が好ましい。

【0077】増感色素としては、シアニン、カルボシアニン、メロシアニン、ヘミシアニンなど使用されるが、メロシアニンとして特公平4-73860号のオキサゾール環とチオヒダントイン環を有するものが好ましい。好ましい具体例として1-(2-ジエチルアミノエチル)-5-[エチルナフト[2,1-d]オキサゾリン-2-イリデン]-エチリデン]-3-(ピリジン-2-イル)-2-チオヒダントイン、1-(2-ヒドロキシエトキシエチル)-5-[3-スルホプロピル-2-ベンゾオキサゾリニデン)エチリデン]-3-(ピリジン-2-イル)-2-チオヒダントインナトリウム塩、1-(2-メトキシエトキシエチル)-5-[3-スルホプロピル-2-ベンゾオキサゾリニデン)エチリデン]-3-(ピリジン-2-イル)-2-チオヒダントインナトリウム塩、1-(2-シアノエトキシエチル)-5-[3-スルエチル-2-ベンゾオキサゾリニデン)エチリデン]-3-(ピリジン-2-イル)-2-チオヒダントインナトリウム塩、3-アリル-5-[1'(メチル-ビリジニリデン)-ローダニン、3-カルボキシ-トリエタノールアミノ-5-(2-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)]ローダニン、シアニン色素として5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ビス(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンナトリウム塩またはそのカリウム塩、5,6-ジクロロ-2-[3-(5,6-ジクロロ-エチル)-3-(3-スルホプロピル)-1,3-ジヒドロ-2H-ベンツイミダゾール-2-イリデン]-1-プロペニル]-1-エチル-3-(3-スルホプロピル)-1H-ベンツイミダゾリウムナトリウム塩、3-(3-スルホプロピル)-2-[3-(3-スルホプロピル)-2-ベンゾチアゾリニリデン]メチル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセン-1-イリデン]メチル]ベンゾチアゾリウム塩などがある。

【0078】上記ハロゲン化銀を親水性コロイド媒体中に、例えば、ゼラチン中に分散した乳剤をポリエチレン

テレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテトラヒドロナフタレート、ポリエチレンオクタヒドロナフタレートあるいはトリアセテートセルロース支持体に塗布して本発明の写真要素を得ることができる。

【0079】本発明の写真要素を印刷製版用に適用するときは、硬調化剤としてヒドラジン化合物、硬調化助剤としてアミン化合物、あるいは酸化により現像抑制剤を放出するレドックス化合物を使用することができる。ヒドラジン化合物としては、-NH<sub>2</sub>-基を有する化合物であり、代表的なものとして下記一般式で示すことができる。

【0080】TNHNHCHO、TNHNHCOCOVで式中、TおよびVは各々置換されてもよいアリール基または置換されてもよいアルキル基を表す。TおよびVで表されるアリール基としてベンゼン環やナフタレン環を含むもので、この環は種々の置換基で置換されてもよく、好ましい置換基として直鎖、分岐のアルキル基(好ましくは炭素1から20のもの例えばメチル、エチル、イソプロピル基、n-ドデシル基等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数2から21のもの、例えばメトキシ基、エトキシ基等)、脂肪族アシルアミノ基(好ましくは炭素数2から21のアルキル基をもつもの、例えばアセチルアミノ基ヘプチルアミノ基等)、芳香族アシルアミノ基等が挙げられ、これらの他に例えば上記のような置換または未置換の芳香族環が-CONH-、-O-、-SO<sub>2</sub>NH-、-NHCONH-、-CH<sub>2</sub>CHN-、のような連結基で結合しているものも含む。

【0081】ヒドラジン化合物は、米国特許第4,269,929号の記載を参考にして合成することができる。ヒドラジン化合物は乳剤層中、または乳剤層に隣接する親水性コロイド層中、更には他の親水性コロイド層中に含有せしめることができる。ヒドラジン化合物の添加は、メタノールやエタノール等のアルコール類、エチレングリコール類、エーテル類、ケトン類等に溶解してから添加することができる。その添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり $10^{-6}$ から $10^{-1}$ モルまで好ましくは、 $10^{-4}$ から $10^{-2}$ モルの範囲である。

【0082】特に好ましいヒドラジンの化合物を下記に挙げる。

【0083】1-ホルミル-2-[(4-(3-n-ブチルウレイド)フェニル]ヒドラジン、1-ホルミル-2-[4-(2-(2,4-ジ-tertペンチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル]ヒドラジン、1-(2,6-テトラメチルビペリジノオキザリルアミド-2-[4-(2,4-ジ-tertペンチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル]ヒドラジン、1-(2,6-テトラメチルビペリジノオキザリルアミド-2-[4-(2,4-ジ-tertペンチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニルスルホニアミドフェニル]ヒドラジン、1-(2,6-テトラメチルビペリジノオキザリルアミド-2-[3-[1-フェニル-1'-p-クロロフェニルメタンチオグリシンアミドフェニル]スルホニアミドフェニル]ヒドラジン、1-ホルミ-2-[(4-(オクチ

31

ルーテトラエチレンキサイド-チオ-グリシンアミドフェニルスルホンアミドフェニル]ヒドラジン、また、ヒドラジン誘導体の他に、テトラゾリウム化合物を用いることができる。テトラゾリウム化合物は、窒素原子4個と炭素原子1個からなる5員環のテトラゾリウム母核を有する化合物であり、2, 3, 5位に置換されてもよいアルキル基や芳香族基、あるいはヘテロ環基を有するものである。特にハメットの $\sigma$ 値で負の値をもつ置換基を導入された芳香族環基が好ましい。

【0084】具体的化合物の例としては、

- T-1 2,3-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルテトラゾリウムクロリド、
- T-2 2,3-ジ(p-メチルフェニル)-5-フェニルテトラゾリウムクロリド、
- T-3 2,3-ジ(p-メチルフェニル)-5-フェニルテトラゾリウムクロリド、
- T-4 2,3,5-トリ-p-メチルフェニルテトラゾリウムクロリド
- T-5 2-(ベンゾチアゾール-2-イル)-3-フェニル-5-ドデシル-2H-テトラゾリウム
- T-6 2, 3-ジフェニル-5-(4-テオクチルオキシフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-7 2, 3, 5-トリ(p-カルボキシエチルフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-8 2-(ベンゾチアゾール-2-イル)-3-フェニル-5-(o-クロルフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-9 2, 3-ジフェニル-2H-テトラゾリウム
- T-10 2, 3-ジフェニル-5-メチル-2H-テトラゾリウム
- T-11 3-(P-ヒドロキシフェニル)-5-メチル-2-フェニル-2H-テトラゾリウム
- T-12 2, 3-ジフェニル-5-エチル-2H-テトラゾリウム
- T-13 2, 3-ジフェニル-5-n-ヘキシル-2H-テトラゾリウム
- T-14 5-シアノ-2, 3-ジフェニル-2H-テトラゾリウム
- T-15 2-(ベンゾチアゾール-2-イル)-5-フェニル-3-(4-トリル)-2H-テトラゾリウム
- T-16 2-(ベンゾチアゾール-2-イル)-5-(4-クロロフェニル)-3-(4-ニトロフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-17 5-エトキシカルボニル-2, 3-ジ(3-ニトロフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-18 5-アセチル-2, 3-ジ(p-エトキシフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-19 2, 5-ジフェニル-3-(p-トリール)-2H-テトラゾリウム
- T-20 2, 5-ジフェニル-3-(p-ヨードフェニル)-2H-テトラゾリウム

32

- ル)-2H-テトラゾリウム
- T-21 2, 3-ジフェニル-5-(p-ジフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-22 5-(プロモフェニル)-2-フェニル-3-(2, 4, 6-トイクロルフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-23 3-(p-ハイドロキシフェニル)-5-(p-ニトロフェニル)-2-フェニル-2H-テトラゾリウム
- 10 T-24 5-(3, 4-ジメトキシフェニル)-3-(2-エトキシフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-25 5-(4-シアノフェニル)-2, 3-ジフェニル-2H-テトラゾリウム
- T-26 3-(p-アセトアミドフェニル)-2, 5-ジフェニル-2H-テトラゾリウム
- T-27 5-アセチル-2, 3-ジフェニル-2H-テトラゾリウム
- T-28 5-(フル-2-イル)-2, 3-ジフェニル-2H-テトラゾリウム
- 20 T-29 5-(チェン-2-イル)-2, 3-ジフェニル-2H-テトラゾリウム
- T-30 2, 3-ジフェニル-5-(ピリド-4-イル)-2H-テトラゾリウム
- T-31 2, 3-ジフェニル-5-(キノール-2-イル)-2H-テトラゾリウム
- T-32 2, 3-ジフェニル-5-(ベンゾオキサゾール-2-イル)-2H-テトラゾリウム
- T-33 2, 3, 5-トリ(p-エチルフェニル)-2H-テトラゾリウム
- 30 T-34 2, 3, 5-トリ(p-アリルフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-35 2, 3, 5-トリ(p-ヒドロキシエチルオキシエトキシフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-36 2, 3, 5-トリ(p-ドデシルフェニル)-2H-テトラゾリウム
- T-37 2, 3, 5-トリ(p-ベンジルフェニル)-2H-テトラゾリウム
- 40 などの特公平5-58175号記載のテトラゾリウム化合物を使用することができる。
- 【0085】硬調化助剤としてのアミノ化合物は少なくとも一つの窒素原子を含む下記一般式で表すことができる。
- 【0086】
- R-N(Z)-Q又はR-N(Z)-L-N(W)-Q  
式中のR、Q、Z、Wは炭素数2から30の置換されてもよいアルキル基を表す。またこれらのアルキル基鎖は窒素、硫黄、酸素などのヘテロ原子で結合されてもよい。RとZ、あるいはQとWは互いに飽和および不飽和の環を形成してもよい。Lは2価の連結基を表す。この連結

基の中には、硫黄、酸素、窒素などのヘテロ原子が含まれてもよい。Lの連結基の中の炭素数は1から200まで可能であり、硫黄原子は、1から30まで、窒素原子は1～20まで、酸素原子は1から40までであるが特に限定されるものではない。

【0087】これらのアミノ化合物の具体例としては、ジエチルアミノエタノール、ジメチルアミノ-1,2プロパンジオール、5-アミノ-1-ペタノール、ジエチルアミン、メチルアミン、トリエチルアミン、ジプロピルアミン、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、ビス(ジメチルアミノテトラエトキシ)チオエーテル、ビス(ジエチルアミノペンタエトキシ)チオエーテル、ビス(ビペリジノテトラエトキシ)チオエーテル、ビス(ビペリジノジエトキシ)チオエーテル、ビス(ニペコチンジエトキシ)チオエーテル、ビス(ニペコチンテトラエトキシ)チオエーテル、ビス(ニペコチンペンタエトキシ)チオエーテル、ビス(ジシアノエチルアミノジエトキシ)エーテル、ビス(ジエトキシエチルアミノテトラエトキシ)エーテル、ペラザイド、キノクサリン、5-ジブチルアミノエチルカルバモイルベンゾトリアゾール、5-モルホリノエチルカルバモイルベンゾトリアゾール、5-(2-メチルイミダゾール-2-エチレン)カルバモイルベンゾトリアゾール、5-ジメチルアミノエチルウレイレンベンゾトリアゾール、5-ジエチルアミノエチルウレイレンベンゾトリアゾール、1-ジエチルアミノ-2-(6-アミノプリン)エタン、1-(ジメチルアミノエチル)-5-メルカプトテトラゾール、1-ビペリジノエチル-5-メルカプトテトラゾール、1-ジメチルアミノ-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプト-5-ジメチルアミノエチルチオチアジアゾール、1-メルカプト-2-モルホリノエタンなどが挙げられる。

【0088】これらのアミノ化合物は、特開昭57-12043号、特開昭57-129435号、特開昭57-129436号、特開昭60-129746号、特開昭56-94347号、特開昭60-140340号、特開昭60-218642号、特開昭60-66248号、米国特許第417、498号、同第3,021,215号、同第3,046,134号、同第3,523,787号、同第3,746,545号、同第4,013,471号、同第4,038,075号、同第4,072,523号、同第4,072,526号等に記載されているものも適宜選択して使用することができる。

【0089】レッドックス化合物は、レッドックス基としてハイドロキノン類、カテコール類、ナフトハイドロキノン類、アミノフェノール類、ピラゾリドン類、ヒドラン類、レダクトン類などを有する。好ましいレッドックス化合物はレッドックス基として-NHNH-基を有する化合物であり、代表的なものとして次の一般式で示すことができる。

【0090】

T-NHNHC0V- (Time) -PUG,  
T-NHNHCOCOV- (Time) -PUG

式中、TおよびVは各々置換されてもよいアリール基または置換されてもよいアルキル基を表す。TおよびVで表されるアリール基としてベンゼン環やナフタレン環を含むもので、この環は種々の置換基で置換されてもよく、好ましい置換基として直鎖、分岐のアルキル基(好ましくは炭素2から20のもの、例えばメチル、エチル、イソプロピル基、n-ドデシル基等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数2から21のもの、例えばメトキシ基、エトキシ基等)、脂肪族アシルアミノ基(好ましくは炭素数2から21のアルキル基をもつもの、例えばアセチルアミノ基へプチルアミノ基等)、芳香族アシルアミノ基等が挙げられ、これらの他に例えば上記のような置換または未置換の芳香族環が-CONH-、-O-、-SO<sub>2</sub>NH-、-NHCONH-、-CH<sub>2</sub>CHN-、のような連結基で結合しているものも含む。

【0091】写真有用性基PUGとしては、5-ニトロインダゾール、4-ニトロインダゾール、1-フェニルテトラゾール、1-(3-スルホフェニル)テトラゾール、5-ニトロベンズトリアゾール、4-ニトロベンゾトリアゾール、5-ニトロイマダゾール、4-ニトロイミダゾール等が挙げられる。これらの現像抑制化合物は、T-NHNH-CO-のCO部位にNやSなどのヘテロ原子を介して直接またはアルキレン、フェニレン、アラルキレン、アリール基を介して更にNやSのヘテロ原子を介して接続することができる。

【0092】その他に、バラスト基がついたハイドロキノン化合物にトリアゾール、インダゾール、イミダゾール、チアゾール、チアシアオールなどの現像抑制基を導入したものも使用できる。例えば、2-(ドデシルエチレンオキサイドチオプロピオン酸アミノ-5-(5-ニトロインダゾール-2-イル)ハイドロキノン、2-(ステアリルアミド)-5-(1-フェニルテトラゾール-5-チオ)ハイドロキノン、2-(2,4-ジ-t-アミルフェノプロピオン酸アミド-5-(5-ニトロトリアゾール-2-イル)ハイドロキノン、2-ドデシルチオ-5-(2-メルカプトチオチアジアゾール-5-チオ)ハイドロキノン等が挙げられる。

【0093】レドックス化合物は、米国特許第4,269,929号の記載を参考にして合成することができる。レドックス化合物は乳剤層中、または乳剤層に隣接する親水性コロイド層中、更には中間層を介して親水性コロイド層

中に含有せしめることができる。レドックス化合物の添加は、メタノールやエタノール等のアルコール類、エチレングリコールやトリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、エーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキサイド、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなどのエステル類、アセトンやメチルエチルケトンなどのケトン類に溶解してから添加することができる。また水や有機溶媒に溶けにくいものは、高速インペラ一分散、サンドミル分散、超音波分散、ボールミル分散などにより平均粒子径が0.01μmから6μmまで任意に分散することができる。分散には、アニオン

やノニオンなどの表面活性剤、増粘剤、ラテックスなどを添加して分散することができる。その添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり $10^{-6}$ から $10^{-1}$ モルまで好ましくは、 $10^{-4}$ から $10^{-2}$ モルの範囲である。

【0094】特に好ましいレドックス化合物を下記に挙げる。

【0095】1-(4-ニトロインダゾール-2-イルカルボニル)-2-[(4-(3-n-ブチルウレイド)フェニル)]ヒドラジン、1-(5-ニトロインダゾール-2-イルカルボニル)-2-[4-[2-(2,4-ジ-tertペンチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル]ヒドラジン、1-(4-ニトロトリアゾール-2-イルカルボニル)-2-[4-[2-(2,4-ジ-tertペンチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル]ヒドラジン、1-(4-ニトロイミダゾール-2-イルカルボニル)-2-[4-[2-(2,4-ジ-tertペンチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニルスルホニアミドフェニル]ヒドラジン、1-(1-スルホフェニルテトラゾール-4-メチルオキサゾール)-2-[3-[1-フェニル-1'-p-クロロフェニルメタンチオグリシンアミドフェニル]スルホニアミドフェニル]ヒドラジン、1-(4-ニトロインダゾール-2-イルカルボニル)-2-[(4-(オクチル-テトラエチレンキサイド-チオ-グリシンアミドフェニルスルホニアミドフェニル)]ヒドラジン

本発明に使用するヒドラジンおよびレドックス化合物の添加量としてはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モルから $5 \times 10^{-2}$ モル含有するのが好ましく、特に $1 \times 10^{-4}$ モルから $2 \times 10^{-2}$ が好ましい。ヒドラジンおよびレドックス化合物の添加量を調節して硬調化度 $\gamma$ を8以上にすることは容易である。 $\gamma$ は更に乳剤の単分散性、ロジウムの使用量、化学増感などによって調節することができる。 $\gamma$ の濃度0.1と3.0を与える露光量の差に対する濃度差で表される。

【0096】高露光部では現像主薬の酸化体が多く生成するためレドックス化合物の反応も多い。このように露光量に応じて反応することをイメージワイズという。しかしながらヒドラジンを使用した場合、現像主薬と反応したヒドラジンは更に現像活性な化合物に変化し近傍の未露光部分までを現像する作用があるため画質を損なう欠点をもつ。現像反応が進むにしたがって高露光部の現像を抑える機構を採用すると画質向上させることができる。この目的のためにレドックス化合物が使用される。しかし、レドックス化合物は現像主薬の酸化体と反応するため、しばしば高いpHを必要とするため低いpHでは反応が進行しにくい。

【0097】そこで現像が進むに従って現像抑制物質や現像促進物質を放出する、現像ワイズな放出機構が好ましく採用される。その方法としてpH7以下では不溶で、pH8以上で可溶な現像抑制化合物を平均粒子径0.01から $100\mu m$ の大きさに微粒子状態に分散して親水性コロイド層に存在させておいて、現像時に可溶化させて現像抑制することである。固体微粒子状態にした現像抑制

物質は、ハロゲン化銀乳剤層中、乳剤層の隣接層、隣接層を介した他の層などに存在させることができ。現像の進行に従って効果を発揮するには、現像抑制するべき乳剤層から離れた層が好ましい。従って乳剤層から隣接層を介した層に添加存在させることが好ましいが場合によっては隣接層でもよい。乳剤層は支持体に近い程現像が遅れるため、乳剤層を少なくとも2層に分けて、支持体に近い側を高感度にし、支持体から遠い方の乳剤層を低い感度にすることができる。これがしづらである。

【0098】そこで支持体から遠い低感度乳剤層に向かって表面保護層側から現像抑制物質を現像時に可溶化させながら拡散到達させることにより現像を抑え画質を向上させることができる。また、逆に現像促進物質を支持体に近い側から放出拡散させて乳剤下層の現像を促進することで画質を向上させることができる。斯様な目的の為の現像抑制剤の例として5-ニトロインダゾール、

5-ニトロベンズイミダゾール、5-メチルベンズトリアゾール、4-ニトロインダゾール、1-フェニル-5-メルカプロテトラゾール、1-p-カルボキシフェニル-5-メルカプロテトラゾールなど挙げられる。これらはカブリ抑制剤としても使用することができる。また現像促進剤としては、本発明に使用されるアミン、チオエーテル化合物、オキシチオエーテル化合物などが挙げられる。

【0099】本発明に使用する紫外線吸収剤として2元以上の共重合体、低分子のW-L-V、W-VまたはYで示される化合物が挙げられる。

【0100】2元以上の共重合体としては、-(A-B)n-30ここで、AおよびBはビニルモノマーを示し、少なくともAおよびBのうち、一方は紫外線を吸収する部位を有する。またAおよびBは、更に2元以上の共重合体であってもよい。

【0101】ビニルモノマー単位としてアクリレートまたはメタクリレート成分を含むものであり、次の一般式で示す成分を少なくとも10%、好ましくは40%、さらに好ましくは、60%含むものである。

【0102】 $CH_2=C(R^1)-CO-OR^2$   
但し、R<sup>1</sup>は置換されてもよいアルキル基または水素原子を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1から50の置換されてもよいアルキル基を表す。

【0103】R<sup>1</sup>の代表例はメチルまたは水素原子である。R<sup>2</sup>の代表例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、基などを表し、この基上に任意に芳香族環やヘテロ環を置換してもよい。

【0104】本発明の紫外線吸収剤は、アクリレートまたはメタクリレート成分の他に種々のモノマーを共重合して使用できる。好ましい共重合成分は、スチレン、アクリルアミド、ビニルベンゼンとこれらの誘導体、アク

リル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などのカルボン酸を含む酸モノマー、アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸、イソブレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-プロペニル-ノニルフェノキシエチレンオキサイドスルホン酸エステルなどのスルホン酸基を含む酸モノマーなどを挙げることができる。

【0105】合成方法は、例えば特公昭35-14220号、同38-20570号、同58-22476号の記載の方法によるラジカル重合法によって合成することができる。ラジカル重合法は、この特許以外にも幾多の合成方法があるので限定されるものではない。紫外線を吸収する部位として、アルキレートの部位にベンゾフェノンおよびベンゾトリアゾール骨格をもつものが好ましい。重合体の分子量は1000から100万のものであれば任意に適用することができる。

【0106】具体的な化合物としては、

(1) [2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]/メタクリル酸メチル共重合体(モノマー比=50:50)

(2) [2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]/メタクリル酸メチル共重合体(モノマー比=20:80)

(3) [2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]/メタクリル酸メチル共重合体(モノマー比=30:70)

(4) [2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]/メタクリル酸メチル共重合体(モノマー比=10:90)

(5) [2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]/スチレン共重合体(モノマー比=50:50)

(6) [2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]/ $\alpha$ -スチレン共重合体(モノマー比=20:80)

(7) [2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]/メタクリル酸エチル共重合体(モノマー比=30:70)

(8) [2-(2-ヒドロキシ-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)ベンゾトリアゾール]/メタクリル酸ヘキシル共重合体(モノマー比=50:50)

W-L-Vで表される化合物としては、Lはフェニレン基や-CO-などの2価の連結基を表し、WまたはVは紫外線吸収部位を表す。具体例を下記に示す。

【0107】(9) 2,2'-パラ-フェニレン-ビス[1,3]-オキサジン-4-オン

(10) 2,2'-パラ-ナフタレン-ビス[1,3]-オキサジン-4-オン

(11) 2,2'-ピペラジン-ビス[1,3]-オキサジン-4-オン

(12) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾ

トリアゾール

(13) 2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

(14) 2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

(15) 2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール

(16) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール

10 (17) 2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール  
Y型で示される化合物は下記の具体例が挙げられる。

【0108】(18) 5-メチルベンゾトリアゾール

(19) 2-メルカプトベンゾチアゾール

(20) 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

(21) 6-ニトロベンズイミダゾール

(22) 1-(4-カルボン酸フェニル)-5-メルカプトテトラゾール

(23) 1-(4-スルホン酸フェニル)-5-メルカプトテトラ

20 ゾール

(24) 2-メルカプトベンズイミダゾール

(25) 2-メルカプト-5-スルホン酸ベンズイミダゾール

(26) ベンゾフェノン

(27) 2-ヒドロキシ-4-メトキシ-6-スルホン酸ベンゾイ

ルフェニル

(28) 2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフ

ェノン

(29) 2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル

(30) 4,4'-ビス(ジメチルアミノ)-3,3'-ビス(スル

ホ)ベンゾフェノン

紫外線吸収剤は、波長として300nmから400nmにかけての吸収の強いものが好ましく、特に高圧あるいは低圧水銀灯に吸収に対応する365nm付近の吸収の大きいものが良い。また、残色の点から可視の吸収の少ないものが良い。可視に吸収のある場合でも現像処理中に溶出したり、分解して残色が問題にならないものが好ましい。

【0109】紫外線の吸収により感度を25%以上、下げるには紫外線のスペクトル、吸収係数や添加する層の位置にもよるが、塗布量が平方米当たり30mg以上1g以下が好ましい。これ以上多いとフィルム同士がくっついてしまったり手への付着など問題が生じ易くなる。

【0110】紫外線吸収剤を添加する層としては、乳剤層の上層である保護膜や中間層が好ましいが、支持体と乳剤層の間の層や乳剤層に含有してもよい。乳剤下層の場合、乳剤層と同時に塗布する場合と下引塗布時に塗布する場合があるがいずれでもよい。

【0111】本発明に使用する好ましい染料は、アリーリデン、オキソノール、ヘミオキソノール、メロシアニン、スチリル染料などから選択することができる。特にアリーリデン染料とオキソオール染料が好ましい。中で

もアリーリデン染料は、ベンジリデン染料とそのベンゼン環をフラン環に置換したフリリデン染料が好ましい。これら染料の芳香族環やヘテロ環上には、置換されてもよいアルキル基（例えばメチル、エチル、ブチル、オクチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシエトキシ、シアノエチル、ベンゼンスルホニアミド、エチルスルホニアミド）、アリール基（フェニル、ナフチル、ピリジル、フラニル、チオフェニル、ピロリル）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ）、カルボキシアルキル基（カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル）やハロゲン原子（塩素、フッ素）あるいは金属原子を含む各種の基（リン酸、硼酸など）を任意に導入することができる。

【0112】本発明の染料を分散するには、公知の分散機で分散できる。具体的には、ボールミル、サンドミル、コロイドミル、超音波分散機、高速インペラ分散機が挙げられる。本発明において分散された染料は、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒子サイズを有する微粒子であるが、通常 $0.02\mu\text{m}$ から $5.0\mu\text{m}$ の平均微粒子である。染料の固体微粒子分散体は、ハロゲン化銀粒子にしばしば適用される統計学的変動係数を用いてその単分散度を表すことができ、その数値が小さいほど好ましい。実用的には50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下で使用される。

【0113】特に好ましい染料の具体例を下記に示す。

【0114】D-1 4-[ジ(メチル)アミノベンジリデン]-3-カルボキシエチル-1-[(4-カルボキシ)フェニル]ピラゾロン

D-2 4-[ジ(メチル)アミノフリリデン]-3-カルボキシエチル-1-[(4-カルボキシ)フェニル]ピラゾロン  
D-3 4-[ジ(シアノエチル)アミノベンジリデン]-3-カルボキシエチル-1-[(4-カルボキシ)フェニル]ピラゾロン

D-4 4-[ジ(メトキシエチル)アミノフリリデン]-3-シアノ-1-[(4-カルボキシ)フェニル]ピラゾロン

D-5 4-[ジ(メトキシエチル)アミノフリリデン]-3-メチル-1-[(4-カルボキシ)フェニル]ピラゾロン

本発明に使用する色素、減感色素、ヒドラジン、レドックス化合物、カブリ抑制剤、紫外線吸収剤等を分散するには、公知の分散機で分散できる。具体的には、ボールミル、サンドミル、コロイドミル、超音波分散機、高速インペラ分散機が挙げられる。本発明において分散されたこれらの写真添加剤は、 $100\mu\text{m}$ 以下の平均粒子サイズを有する微粒子であるが、通常 $0.02\sim10\mu\text{m}$ の平均微粒子径で使用される。

【0115】本発明の印刷用感光材料に適用する場合には、感度とセーフライト性をコントロールするために減感色素を使用することができる。特に明室感光材料の作製にあたっては減感色素を使用することは特に有用である。以下に本発明に使用することのできる有機減感剤を

示す。

【0116】(1) フェノサフラニン  
(2) ピナクリプトールグリーン  
(3) 2,3-ジメチル-6-ニトロベンゾチアゾリウム・パラトルエンスルホネート  
(4) 2-(パラニトロスチリル)キノリン・パラトルエンスルホネート  
(5) 1,3-ジエチル-1'-メチル-2'-フェニルイミダゾ[4,5-b]キノキサリン-3'-インドロカルボシアニン・アイオダイド

(6) ピナクリプトールイエロー  
(7) 1,1,3,3'-ヘキサメチル-5,5'-ジニトロインドカルボシアニン・パラトルエンスルホネート  
(8) 5,5'-ジクロロ-3,3'-イオダイド  
(9) 1,1'-ジメチル-2,2'-ジフェニル-3,3' インドロカルボシアニン・ブロマイド  
(10) 1,1'-3,3'-テトレチルイミダゾ[4,5-B]キノクサリノカルボシアニン・クロライド  
(11) 5-メタ-ニトロベンジリデンローダニン  
(12) 6-クロロ-4-ニトロ-ニトロベンゾトリアゾール  
(13) 1,1'-ジブチル-4,4'-ビビリジニウム・ジブロマイド  
(14) 1,1'-エチレン-2,2'-ビビリジニウム・ジブロマイド  
(15) 2-メルカプト-4-メチル-5-ニトロチアゾール  
(16) 2-(オルト-ニトロスチリル)-3-エチル-チアゾリウム・パラトルエンスルホネート  
(17) 2-(パラニトロスチリル)キノリン・パラトルエンスルホネート

30 30 有機減感剤の使用量は、ハロゲン化銀1モル当たり $10\text{g}$ から $5\text{g}$ 、好ましくは $50\text{g}$ から $3\text{g}$ の範囲である。添加方法は水溶液で添加する他に有機溶媒に溶解して添加してもよい。また、サンドミルやボールミル、あるいはインペラ分散により微粒子にして添加することができる。微粒子の大きさは $0.001\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の大きさが適当であるが、特に好ましい条件は、 $0.01\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ である。有機減感剤は、ポーラログラフの半端電位で特徴付けられる。すなわちポーラログラフの陽極電位と陰極電位の和が正である。この測定方法に関しては米国特許第3,501,307号に記載されている。

【0117】本発明の平板状粒子と染料を用いる写真要素は、Xレイのみでなく、印刷用やカラー感光材料用に応用することもできる。ここでは、Xレイ感光材料や印刷感光材料の例を挙げるがこの限りでない。

【0118】本発明に使用するマット剤は、ポリメタクリル酸メチルまたは二酸化ケイを主成分とするものであり、その表面を有機または無機の表面改質剤で組成を変化させてもよい。またマット剤の平均粒子径は、 $0.1\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ の範囲で選択することができる。粒子径の分布は、単分散でも多单分散でもよいが、単分散を2種類

以上混合して目的の単分散度を得る方法が好ましい。マット剤の単分散度は、ハロゲン化銀の単分散度を適用して求めることができる。

【0119】本発明に使用する各種添加剤の分散、塗布助剤あるいは帯電防止剤に使用する界面活性剤は、アニオンおよびノニオン系が好ましく使用される。界面活性剤の基本構造としてはアルキルスルホコハク酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸やアルキルフェノキシアルキレンオキサイドスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸エステルなどがあり、これらのアルキル基は炭素数2から30までの範囲が好ましく、4から16が特に好ましく使用される。具体的にはドデシルベンゼンスルホン酸、ノニルフェノキシエチレンオキシドスルホン酸エステル( $n=4$ )、スルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシリエステルナトリウム塩、ジノニルフェノキシエチレンオキシドスルホン酸エステル( $n=12$ )、ここで $n$ はエチレンオキサイド基数を表す。トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、1-メチル-1,1-ビス(3,5-tert-アミル-2-フェノキシデカエチレンノキサイド( $n=10$ )メタン、パーフロロオクチルスルホン酸ナトリウム、パーフロロオクチルカルボン酸ナトリウム、ポリスルホン酸ナトリウム(重合度50万)、ポリスチレンマレイン酸共重合体(重合度20万)が挙げられる。

【0120】本発明の写真要素に含有せしめるハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホネート、レゾルシン、カテコールなどの酸化防止剤、平均粒子径1から20 $\mu\text{m}$ の球形、不定形のシリカ、メタクリル酸メチルなどのマット剤、インジウムや燐を微量ドーピングさせた錫、チタン、バナジウム、亜鉛、銅、銀、パラジウム等の金属や金属酸化物等の帯電防止剤、分子量5万から100万程のポリスチレンスルホン酸やスチレンマレイン酸などの増粘剤、現像調節剤などその他の化合物は用いる用途、性能に併せて適宜選択できる。また、現像後に不要な場合に使用するアルカリ可溶性マット剤も使用することができる。これは、ポリマー中にアルカリで可溶するカルボキシル基を含有するものであり、マレイン酸やアクリル酸などのホモポリマーやスチレン-マレイン酸コポリマーやメタクリル酸メチル-メタクリル酸などの誘導体がある。

【0121】迅速処理時の乾燥の負荷を減らすために露光時に存在させて現像時に溶出する水溶性ポリマーを含有させることができる。この場合、現像液中で沈澱析出しないようにするには、アニオンやカチオンなどのイオン性を持たないほうが好ましいが他の添加剤の組み合わせで析出、凝集を抑制することが可能である。好ましく使用される親水性ポリマーとしては、デンプン、葡萄糖、デキストリン、デキストラン、シクロデキストリン、蔗糖、麦芽糖、キサンタンガム、カラギーナンなどが挙げられる。親水性ポリマーの分子量は600から100万まで適宜選択する事ができる。処理に際して迅速に処理

液に溶出するためには分子量が低い程よいが、低すぎるとフィルムの膜強度を劣化させるので400以上は必要である。親水性ポリマーを使用するとフィルム擦り傷耐性が劣化するため、無機のコロイダルシリカ、コロイダル錫、コロイダル亜鉛、コロイダルチタン、コロイダリットリウム、コロイダルプラセオジウム、ネオジム、ゼオライト、アバタイトなどを添加することが好ましい。ゼオライトとしては、アナサイト、エリオナイト、モルデナイト、シャバサイト、グメリナイト、レビナイトが、また合成ゼオライトトシテ、ゼオライトA、X、Y、Lなどが挙げられる。アバタイトとしてはヒドロキシアバタイト、フッソアバタイト、塩素アバタイトなどが挙げられる。好ましい添加量は、親水性バインダー当たり重量で1%から200%の割合で添加することができる。

【0122】上記無機化合物は、シランカップリング剤で処理する事により乳剤中に添加しても凝集しにくく、塗布液を安定にすることができる。また、無機化合物によるひび割れを防止することができる。シランカップリング剤として、トリエトキシシラノビニル、トリメトキシシラノビニル、トリメトキシプロピルメタアクリレート、トリメトキシシラノプロピルグリシジル、1-メルカプト-3-トリエトキシシラノプロパン、1-アミノ-3-トリエトキシシラノプロパン、トリエトキシシラノフェニル、トリエトキシメチルシランなどが挙げられる。シランカップリング剤は、上記無機化合物と一緒に高温処理することにより、単純混合よりも特性を向上させることができる。混合比は1:100から100:1の範囲で選択するのがよい。

【0123】本発明の写真要素の層構成は、支持体上に少なくとも1層の感光性乳剤層を有する。感光性乳剤層の上に保護層を設けることができる。乳剤層や保護層は更に2層以上にわけることができる。また保護層や乳剤層の間に中間層を設置し、添加剤の拡散や光りの透過を制御したり、隣接層の化学的あるいは物理的影響を抑えたりすることができる。保護層には、安全光を遮断するためにフィルター染料を固定することができる。固定のためには微粒子にしたり、アニオノーカチオンのイオン結合を利用したり、酸化や還元により分解するレドックス反応を利用することができる。ハレーション防止のために乳剤層の下層や支持体の反対側に染料を固定することは画質向上に良い。ハレーション防止層は乳剤層の下層に設けることが好ましい。乳剤を両面に設置するXレイ用ハロゲン化銀写真要素の場合は、横断光遮断層としてフィルター染料が固定される。2層以上の乳剤層を設ける場合には、光感度や現像の高い乳剤を支持体側に近くする方法と遠いところに設ける場合がある。支持体に近い側は到達する光が少なくなることや現像液の浸透が遅れることから、感度が高く現像性の速い乳剤層を設けると画質が向上するので医用や印刷感光材料に好ましく

適用することができる。現像後期は現像性の差が大きくなるので速度調節するために現像抑制剤を放出するレドックス化合物を使用することができる。レドックス化合物から放出される現像抑制剤の効果を高めるためにはレドックス化合物が存在する層を中間層を介して乳剤層に隣接させるのが好ましい。具体的層構成は支持体から/接着層/横断光遮断層またはハレーション防止層/乳剤層/中間層/レドックス含有層/保護層の順である。また、支持体から/接着層/横断光遮断層またはハレーション防止層/レドックス含有層/中間層/乳剤層/保護層の順にても使用できる。

【0124】これらの層に使用するゼラチンは、公知の架橋剤で膨潤させることができると層別に架橋させるには、分子量を調節したり架橋促進剤を使用するのがよい。通常使用される各層のゼラチン量は $0.1\text{g} \sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ である。架橋剤はグラムゼラチン当たり $0.01\text{ミリモル}$ から $1\text{ミリモル}$ 使用するのが好ましい。各層にはゼラチンの他にデキストリン類、澱粉、ブドウ糖など親水性ポリマーや疎水性のラテックス導入して膨潤度を調節することができる。膨潤度としては $120$ から $200$ 位までが一般的である。各層の乾燥は、水分の蒸発速度に応じて温度、時間を調節する。温度として $25^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、時間として $0.1\text{秒}$ から $200\text{秒}$ 位までが一般的に適用される。

【0125】膨潤度は、水中に浸して顕微鏡で測定したり、膨潤度計で求めることができる。膨潤度として、乾燥膜厚 =  $L_d$  ( $23^\circ\text{C} 50\%$ の相対湿度で24時間調湿後の膜厚) に対して $23^\circ\text{C}$ の水中での膨潤した厚さ  $L_w$  の比 ( $L_w / L_d$ ) に $100$ を掛けた値を指標とすることができる。

【0126】本発明に使用する写真要素の構成層の膜面pHは、塗布乾燥後に測定するpHであるが、測定は、被測定部 $1\text{cm}^2$ 当たりに $1\text{cc}$ の純水を滴下してpH測定計で求める。pHを下げるときは、クエン酸、シュウ酸、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、炭酸などの酸で、またpHを上げるときは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウムなどのアルカリ剤を使用することができる。写真添加剤を使用するときにpHを調節するときも同様の方法を適用できる。

【0127】表面張力や濡れ指数の求め方は、JISを参考にして求めることができる。本発明の写真要素の現像促進のために、親水性コロイド層の少なくとも一層に現像液に使用される後記の現像主薬を含有せしめることができる。また、防黴剤としてN-メチル-イソチアゾール-3-オン、N-メチル-イソチアゾール-5-クロロ-3-オン、N-メチル-イソチアゾール-4,5-ジクロロ-3-オン、2-ニトロ-2-プロム-3-ヒドロキシプロパノール、2-メチル-4-クロロフェノールなどを使用することができる。

【0128】本発明の3層から10層の複数の構成層を1分当たり30から1000メートルの高速で同時塗布するには

米国特許第3,636,374号、同3,508,947号記載の公知のスライドホッパー式、あるいはカーテン塗布を使用することができる。塗布時のムラを少なくするには、塗布液の表面張力を下げることや、剪断力により粘度が低下するチキソトロピック性を付与できる前記親水性ポリマーを使用することが好ましい。

【0129】本発明の写真要素を使用してなるハロゲン銀写真感光材料は、バッキング層をつけることができる。バッキング層をつけるに際しては、支持体上に接着層/帶電防止層/染料含有層/保護層を設けるのが一般的である。接着層としてはコロナ放電した支持体上に塩化ビニリデン共重合体やスチレン-リシリルアクリレート共重合体を $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の厚さで塗布した後、インジウムやリンをドープした平均粒子径 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の酸化錫、5酸化バナジウムの微粒子を含むゼラチン層で塗布して得ることができる。また、スチレンスルホン酸とマレイン酸共重合体を前述したアジリジンやカルボニル活性型の架橋剤で造膜して設けることができる。これら帶電防止層の上に染料層を設けてバッキング層とすることができる。バッキング層中には、コロイダルシリカなどの寸法安定のための無機充填物や接着防止のシリカやメタクリル酸メチルマット剤、搬送性の制御のためのシリコン系滑り剤あるいは剥離剤などを含有させることができる。バッキング染料としては、ベンジリデン染料やオキソノール染料が使用される。これらアルカリ可溶性あるいは分解性染料を微粒子にして固定しておくこともできる。ハレーション防止のための濃度としては、各感光性波長で $0.1 \sim 2.0$ までの濃度であることが好ましい。

【0130】本発明の写真要素はバインダー乾量に基づいて $300\%$ 以下の水分量を $25^\circ\text{C}$ において $50\%$ 以下の相対湿度条件で乾燥させるのがよく、保存に際して $25^\circ\text{C}$ 相対湿度 $50\%$ 以下の水分量である雰囲気下であることが望ましい。

【0131】本発明の支持体は、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート、シンジオタクチックポリスチレンなどを使用することができる。支持体の含水率は、寸法安定性の点から重量当たりで $0.5\%$ 以下が好ましい。更に寸法安定性のために支持を熱固定したり、アニーリングすることができる。

【0132】アニーリングとしては、ガラス転移御温度より $30^\circ\text{C}$ から $60^\circ\text{C}$ の高い温度で3秒から10時間の範囲でするのが好ましい。ガラス転移点より低く常温より高い点でのアニーリングは効果があるものの処理時間がかかるので生産的に前者の方が好ましい。

【0133】本発明の写真要素を現像する処理液は、現像主薬としてはアスコルビン酸やイソアスコルビン酸の他にハイドロキノン、ハイドロキノンスルホン酸ナトリウム、クロルハシドロキノンなどのハイドロキノン類の他に、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-

45

ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドンなどのピラゾリドン類およびN-メチルパラアミノフェノール硫酸塩などの超加成性現像主薬と併用することができる。

【0134】保恒剤として亜硫酸ナトリウム塩や亜硫酸カリウム塩、緩衝剤として炭酸ナトリウム塩や炭酸カリウム塩、キレート剤としてEDTA、EDTA·2Na、EDTA·4Naなど、カブリ抑制剤あるいは銀スラッジ防止剤として5-メチルベンゾトリアゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、1-(4-カルボン酸フェニル)-5-メルカブトテトラゾール、1-(4-スルホン酸フェニル)-5-メルカブトテトラゾール、2-メルカブトベンズイミダゾール、2-メルカブト-5-スルホン酸-ベンズイミダゾール、現像促進剤としてジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミノプロパンジオール等を含むことができる。

【0135】尚、カブリ抑制剤は、乳剤層や乳剤保護層などの写真要素層に添加してカブリ抑制ばかりでなく鮮銳性や明ゴ再現性を向上させることができる。

【0136】現像液は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ剤で現像液をpH 9~12の範囲に調節することができる。pHの調整は、一般的には、保存性が良い $10 \pm 0.5$ の範囲で使用されるが、迅速処理用としてpH $11 \pm 0.5$ で使用することもできる。現像処理は、20°Cから40°C、1秒から90秒の処理条件内で実施することができる。また現像促進剤や増感剤を使用して現像液や定着液の補充量をそれぞれ1m<sup>2</sup>当たり5cc~216ccの範囲あるいはこれ以下にすることができる。補充量低減は、乳剤の増感技術によりハロゲン化銀粒子の使用量を低減することが特に効果的であり、上記現像促進技術と併用して達成することができる。

【0137】

【実施例】以下、実施例により本発明の効果を例証する。

【0138】実施例1

印刷用撮影感光材料を作成し明ゴ再現性、感度、寸法安定性、耐圧性、カブリ、残色を評価した。試料の作成は、特開昭63-230035号実施例に準じた。平均粒子径0.13μm、AgClが60モル%、AgBrが40モル%、粒子内部にはイリジウムおよびロジウム原子を $10^{-6}$ モル/銀1モル添加した乳剤を用いた。この乳剤に下記化学増感処方を施して高感度及び低感度の乳剤を調製した。

【0139】高感度乳剤層の乳剤の増感は、銀1モル当たり下記に示す本発明の化合物(一般式[C])とハイポ8.2mg、KSCN163mg、塩化金酸5.4mg、ジフェニルペタフロロフェニルセレナイトで金硫黄セレン増感した平板状粒子(アスペクト比1.6)を使用し、温度46°C、80分間熟成した。

46

【0140】低感度乳剤層の増感は体積平均粒子径0.14μmのアスペクト比2の平板状粒子を同様に金硫黄セレン増感して使用した。高感度乳剤と低感度乳剤との感度差は32%であった。

【0141】また、反射光吸収層として平均粒子径2μmのマット剤、500nmの吸光度が0.36になるように平均粒子径0.06μmの固体分散染料(D-4)を含む反射光吸収層を設け、該反射光吸収層に硬膜剤ピロリジノカルバモイルピリジンエタンスルホン酸を全ての層のゼラチンに対してグラムゼラチン当たり0.3mmolとなるように添加してゼラチン付量3g/m<sup>2</sup>で塗布した。

【0142】乳剤層のゼラチン付量は高感度、低感度乳剤層それぞれ1g/m<sup>2</sup>、ポリエチル-ブチル-アクリル共重合ラテックスを付量0.5g/m<sup>2</sup>、銀付量は1.5g/m<sup>2</sup>とし、また、乳剤層上層および下層に本発明の金属微粒子組成物を下記のごとく添加し、更に硬調化剤として平均粒子径0.12μmの固体分散した1-ホルミル-2-[4-(2,4-ジ-tertペンチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル]ヒドラン0.02g/銀1モル、また、低感度乳剤層にはレドックス化合物として平均粒子径0.12μmの固体分散した1-(5-ニトロインダゾール-1-イル)-2-[4-(2,4-ジ-tertペンチルフェノキシ)ブチルアミド]フェニル]ヒドラン0.02g/銀1モル、硬調化助剤としてビス(1-ペリジノトリエチレンオキササイド)チオエーテル、ノニルフェノキシドコサエチレンオキサイドスルホネート・ナトリウム塩を0.2g/銀1モル、カブリ防止剤としてハイドロキノンモノスルホネート、ハイドロキノンアルドキシム、1-(p-カルボキシフェニル)-5-メルカブトテトラゾール、ベンゾトリアゾール、1-ブタンスルホン酸-2,3-ジチアシクロヘキサン、アデニン、没食子酸ブチルをそれぞれ12mg/銀1モル添加した。

【0143】乳剤層の増感色素として $1 \times 10^{-3}$ の5-[3-(4-スルホブチル)-5-クロロ-2-オキサゾリジリデン]-1-ヒドロキシエチル-3-(2-ピリジル)-2-チオヒダントインカリウム塩/銀1モルを加え、増粘剤として分子量50万のポリスチレンスルホン酸を0.1g/m<sup>2</sup>、ステレン-マレイン酸共重合体0.1g/m<sup>2</sup>、ポリビニルピロリドン0.2g/m<sup>2</sup>の付量になるようにそれぞれの各層に添加した。

【0144】乳剤保護層上層および下層のゼラチン付量は0.5g/m<sup>2</sup>、ラテックスの付量は0.2g/m<sup>2</sup>、平均粒径4μmの二酸化ケイ素のマット剤を0.03g/m<sup>2</sup>含むよう塗布した。尚、保護層の上層および下層には、セーフライト染料として平均粒子径0.06μm、波長600nm以上の赤外染料4,4'-ビス[1-(4-カルボキフェニル)-3-カルボキシエチルピラゾール-5-オン]ヘptaメチン染料及びアルカリ可溶性の現像抑制剤4-ニトロインダゾールを粒子径0.07μmに固体分散してそれぞれ60mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。

【0145】また、裏側に帯電防止とハレーション防止をした支持体の表面に反射光吸収層、高感度乳剤層、中

47

間層、低感度乳剤層、乳剤保護層下層、乳剤保護層上層を順次塗設した。

【0146】(現像処理方法) 作製した試料を線画原稿をカメラ撮影し、自動現像機を用いて下記処方により現像、定着、水洗乾燥を行った。現像は温度28°C 6秒、定着温度28°C 6秒、水洗25°C 6秒、乾燥温度60°C 6秒に設定した。

【0147】(評価方法) 明ゴ再現性は、7ポイントの\*

(現像液の組成)

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.5g
ハイドロキノン	30g
5-ニトロインダゾール	0.250g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.06g
臭化カリウム	3.0g
亜硫酸ナトリウム	50g
水酸化カリウム	30g
硼酸	1
0 g	

水を加えて1リットルとし、pHは10.20に調節した。※※【0149】

(定着液の組成)

チオ硫酸アンモニウム(72.5%W/V)水溶液	---	240ml
亜硫酸ナトリウム	17g	
酢酸ナトリウム・3水塩	6.5g	
硼酸	6.0g	
クエン酸ナトリウム・2水塩	2.0g	
酢酸(90%W/V水溶液)	13.6ml	
硫酸(50%W/V水溶液)	4.7g	
硫酸アルミニウム		26.5g

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算含量が8.1%W/Vの水溶液)

水を加えて1リットルとし、pHを5.0に調節した。30★【0151】

【0150】結果を下記に示す。★

試料NO.	本発明の 化合物	金属化合物	明ゴ再現性			保存性	残色
			3	3	3		
1	無	金	3	3	3	比較	
2	無	Rh	3	3	3	〃	
3	C-5	-	3.2	3.2	3	〃	
4	C-5	金	4.6	4.4	4	本発明	
5	C-5	金	4.6	4.4	4	〃	
6	C-6	Ir	4.6	4.4	4	〃	
7	C-7	Ir	4.6	4.4	4	〃	

上記の結果から、本発明の化合物を使用すると明ゴ再現性が良く、保存性および色汚染に優れることがわかる。

【0152】実施例2

実施例1と同様に試料を作成し現像したが、前述の現像液のハイドロキノンの代わりにイソアスコルビン酸を20g/l添加し、現像液Aとした。更に現像液のイソアスコルビン酸の量を30g/lにし、且つ1-フェニル-3-ピラゾリドンの量を2g/lにして現像液を調合した(現像液B)。実施例1の試料NO.4を使用し、更に現像40°C 3秒、定着30°C 2秒、水洗25°C 2秒、乾燥60°C 3秒の全処理

\*明朝文字を10倍のルーペで目視観察して再現性を評価した。保存性は、23°C相対湿度50%で24時間調湿した後、55°Cで72時間放置した後の明ゴ再現性を評価した。色汚染は、試料を白紙の上にフィルム片を5枚重ねて5段階目視官能相対評価を行った。即ち、5ランクがもっとも良く1ランクがもっとも悪い。

【0148】

0

1

240ml

17g

6.5g

6.0g

2.0g

13.6ml

4.7g

26.5g

☆理時間10秒で処理した(処理方法A)。更に現像温度を43°C、2.4秒、定着30°C、1.6秒、水洗25°C、1.6秒、乾燥60°C、2.4秒で全処理時間8秒で処理した(処理方法B)。

【0153】以上の結果を下記に示す。

【0154】

49

試料NO.	現像液	処理方法	明ゴ再現性	残色
1	A	A	4.6	4.4
2	A	B	4.7	4.7
3	B	A	4.4	4.4
4	B	B	4.7	4.7

上記の結果から、レダクトン類を含有してハイドロキノンを含有しない現像液で処理しても本発明の化合物を使用すると明ゴ再現性の高い写真画像が得られることがわ\*

試料NO.	セレン増感	化合物	明ゴ再現性	残色	感度
1	有	C-1	4.0	3.8	100
2	無	C-1	4.4	3.6	83
3	無	C-3	4.2	3.5	82
4	有	C-3	4.8	4.8	124

上記の結果から本発明の組成物とセレン増感の系では明ゴ再現性の劣化がなく感度が高いことがわかる。

#### 【0157】実施例4

実施例1と同様に実施したが、ここではハロゲン化銀乳剤として、塩化銀98モル%、臭化銀2モル%の塩臭化銀粒子にルテニウムを $10^{-5}$ モル%ドープした乳剤を使用し、増感色素を除き、アデニンの代わりにベンジルアデニンをハロゲン化銀1モル当たり3mg添加して塗布した。また乳剤保護層上層および下層には、ピラゾロン染料(D-3)、減感色素(5)、紫外線吸収剤(3)を粒子径0.10μmになるように微粒子分散し $\lambda_{max}$ の吸光度0.5になるように添加した。

#### 【0158】(評価方法)抜き文字品質、残色を5段階※

試料NO.	ドープ種	化合物	ヌキ文字	残色	
1	Rh	C-3	4.7	4.5	本発明
2	無	無	3.0	3.0	比較
3	Ru	C-3	4.8	4.7	本発明
4	無	無	3.0	3.0	比較
5	Os	C-3	4.9	4.7	本発明
6	無	無	3.0	3.0	比較

上記結果から、本発明の化合物とロジウム、ルテニウム、オスミウム化合物を使用するとヌキ文字品質がよく色汚染の劣化の少ないことがわかる。

#### 【0160】実施例5

実施例4の試料NO.3と同様に試料を作成したが、ここでは乳剤にハイドロキノンモノスルホネートを800mg/m<sup>2</sup>添加した。現像処理は、温度28°C、6秒、定着温度28°C、5秒、水洗25°C、4秒、乾燥温度50°C、5秒に設定★

試料NO.	化合物	T化合物	明ゴ再現性	残色	
1	無	無	2.5	3	比較
2	無	無	2.2	3	"
3	H-3	T-3	4.9	4.4	本発明
4	H-3	T-3	4.8	4.6	"
5	H-3	T-4	4.8	4.5	"

上記の結果からヒドラジンの代わりにテトラゾリウム化合物を使用しても同様な効果が得られることがわかる。

#### 【0163】実施例7

\*かる。また処理時間を10秒および8秒と短くしても画質を損なわず良好な結果が得られることがわかる。

【0155】実施例3実施例1の試料NO.4と同様にして試料を作成したが、ここではハロゲン化銀乳剤の増感をセレン増感のありなしの乳剤を使用した。

#### 【0156】

※評価した。抜き文字の評価は、張り込ベースの上に1インチ当たり175線で撮網した原稿の上に、7ポイントの明朝文字を線画撮影した原稿をのせ、更に本発明のハロゲン化銀感光材料の乳剤面側を密着させて返しを行い、50%網点上の線画文字の再現性を10倍ルーペで目視観察し5段階評価した。文字の黒化画像部と非画像部の境が20シャープで且つ銀濃度が充分に出ている場合を5ランクとし、文字画像がぼけて濃度が1.0以下の低いレベルを1ランクとした。尚、ルテニウム及びオスミウムはシアノニトロシルテトラクロロを配位子とし、ロジウムはヘキサクロロを配位子としている。

#### 【0159】

★した。得られた性能はいずれも劣化せず迅速処理性向上させていることがわかった。

#### 【0161】実施例6

実施例4の試料NO.1と同様に試料を作成したが、ここではヒドラジンの代わりにテトラゾリム化合物を使用した。

#### 40 【0162】

☆本発明の硬膜剤を使用して、Xレイ用オルソ感光材料を作成し写真性能および物性を評価した。染料の固体微粒

☆50 子分散体は、特開平3-288842号の高速インペラーフィルタ

## 51

を用いて分散し、平均粒子径は、 $0.1\mu\text{m}$ で粒子の分散度は変動係数で20%以内であった。平板状粒子（アスペクト比6の平板沃臭化銀粒子）を作成した。この乳剤に本発明の化合物と金-硫黄-セレン増感（トリフェニルホスフィンセレニド）し、オルソシアニン色素として5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3-ビス(3-スルホプロピル)-オキサカルボシアニンナトリウム塩および1,3ジエチル-6-トリフロロメチル-2-[3-(1,3-ジエチル-6-トリフロロメチル)-1,3-ジヒドロ-2H-ベンツイミダゾール-2-イリデン]-1-プロペニル]1H-ベンツイミダゾリウムで分光増感した。安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデンを加えた。この乳剤をブルーに着色した厚さ $175\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体の両面に下記組成になるように横断光遮断層、乳剤層および保護層を塗布し試料を作成した。尚、支持体の下塗りはコロナ放電を交流正弦波形放電周波数30KHz、クリアランス $1.5\text{mm}$ 、 $0.36\text{KV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ で処理した後、シリカを $60\text{nm}$ の厚さで蒸着させ、更にスチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体を $0.3\mu\text{m}$ の厚さで塗布した。この上に帯電防止層としてゼラチン中にインジウムを1%ドーピングした平均粒子形 $0.02\mu\text{m}$ の酸化錫微粒子分散液を厚さ $0.3\mu\text{m}$ で塗布した。この上にゼラチン膜として $0.1\mu\text{m}$ の厚さで塗布した。尚、各下塗層の乾燥温度は $150^\circ\text{C}$ 、38秒であった。この下塗り層の上に下記構成の層を順次塗布した。

## 【0164】第1層（横断光遮断層）

フラニリデン染料（1）の微粒子分散物 $0.120\text{g}/\text{m}^2$ 、ゼラチンを $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 、シリカ( $\text{SiO}_2$ )粒子径 $3\mu\text{m}$ を $0.006\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$ を $0.007\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{SO}_3\text{Na}$ を $0.0032\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ を $0.003\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})]_{10}\text{H}$ を $0.003\text{g}/\text{m}^2$ 、ポリエチルアクリレートラテックス（分子量50万）を $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム分子量（50万）を $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 、N-メチルイソチアゾール-3-オンを $0.002\text{g}/\text{m}^2$ 加えた。

## 【0165】第2層（低感度乳剤層）

Ag1モル当たり本発明の化合物0.1ミリモルとハイポ8.2mg、KSCN 163mg、塩化金酸5.4mg、ジフェニルペンタフロロフェニルセレナイトで金硫黄セレン増感した平板状粒子（アスペクト比6、厚さ $0.02\mu\text{m}$ 、平均体積粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 、沃化銀0.7モル%）を銀の付量が $3.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した。また乳剤には下記の添加剤を加えた。色素を $63\text{mg}/\text{m}^2$ 、安定剤を $58\text{mg}/\text{m}^2$ 、ゼラチンを $1.3\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{SO}_3\text{Na}$ を $0.003\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{COCH}_3)_2$ を $0.003\text{g}/\text{m}^2$ 、ポリエチルアクリレートラテックス（分子量50万）を $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 、コロイダルシリカ（粒子径 $60\text{nm}$ ）を $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 、還元処理葡萄糖 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 、デキストラン $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 、ハイドロキノンスルホネート $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 、1-(P-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 、5-メチルベンゾトリアゾール $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 、2,5-チアジアゾール $0.001\text{g}/\text{m}^2$

## 52

アゾール $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 、ポリビニルピロリドン（重合度50） $0.001\text{g}/\text{m}^2$

## 第3層（高感度乳剤層）

Ag1モル当たり本発明の化合物0.1ミリモルとハイポ8.2mg、KSCN 163mg、塩化金酸5.4mg、ジフェニルペンタフロロフェニルセレナイトで金硫黄セレン増感した平板状粒子（アスペクト比8、厚さ $0.02\mu\text{m}$ 、平均体積粒子径 $0.6\mu\text{m}$ 、沃化銀0.7モル%）を銀の付量 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ となるよう塗布した。また乳剤には下記の添加剤を加えた。色素

10 63mg/ $\text{m}^2$ 、安定剤 $58\text{mg}/\text{m}^2$ 、ゼラチン $1.3\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{SO}_3\text{Na}$ を $0.003\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{COCH}_3)_2$ を $0.003\text{g}/\text{m}^2$ 、ポリエチルアクリレートラテックス（分子量50万） $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 、コロイダルシリカ（粒子径 $60\text{nm}$ ） $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 、還元処理葡萄糖 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 、デキストラン $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 、ハイドロキノンスルホネート $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 、1-(P-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 、5-メチルベンゾトリアゾール $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 、2,5-チアジアゾール $0.001\text{g}/\text{m}^2$

## 第4層（保護層）

20 ゼラチン $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 、BMA（ $3.5\mu\text{m}$ 、マット剤） $0.025\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-\text{SO}_3\text{Na}$ を $0.003\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{SnO}_2$ （インジウムを1%ドープ） $0.03\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ を $0.03\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{H}$ を $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ を $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 、 $[\text{C}_9\text{H}_{19}]_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$ を $0.003\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_{12}\text{CONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$ を $0.005\text{g}/\text{m}^2$ 、ポリビニルピロリドン（重合度45） $0.200\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ を $0.007\text{g}/\text{m}^2$ 加えた。

30 【0166】（評価）感度の算出は緑色光にて0.1秒露光を与えたのち、下記組成の現像液で現像定着水洗乾燥処理をした。感度はカブリ+1.0の濃度を与える露光量の逆数で表した。

【0167】鮮銳性と保存性の評価は、乳剤を塗布し作成した試料を $23^\circ\text{C}$ 相対湿度60%で24時間調湿したのち、水分および空気通過を遮断する包装紙に密封し、 $55^\circ\text{C}$  7日間保存して試験した。この試料に胸部ファントームを通してX線露光し、現像処理後の鮮銳性を目視5段階評価した。もっとも高いレベルを5とし、最も低いレベルを1とした。

## 40 【0168】性能結果

試料NO.	本発明の化合物	鮮銳性	残色	保存性
1	無	3	3	3
2	無	3	3	3
3	E-4	4.4	4	4
5	E-5	4.5	4	4

上記結果から本発明の化合物を使用すると、鮮銳性、残色、保存性に優れることがわかる。また、沃臭化銀乳剤の平板状粒子（沃化銀が0.5モル%、平板状粒子のアス

53

ペクト比が4、平均体積粒子径が $0.5\mu m$ である乳剤で試験したが、同様な結果が得られ本発明の組成物の性能が優れることがわかった。

【0169】

【発明の効果】本発明により、新規な耐圧性、経時保存

54

性に優れたXレイ用および印刷用写真要素であって、Xレイ用には高感度、低カブリのハロゲン化銀粒子を使用し高い鮮銳性が得られ、印刷製版用には明ゴ再現性、抜き文字品質の優れた写真乳剤、写真要素及びその処理方法を提供することができた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/12		G 0 3 C	1/12
	1/30			1/30
	1/43			1/43
	1/46			1/46
	1/815			1/815
	1/83			1/83
	1/95			1/95
	5/26			5/26
	5/30			5/30